PUBBLICAZIONI
DELL'ISTITUTO NAZIONALE DI OTTICA DI FIRENZE

N. 4

RITA BRUNETTI

L'ATOMO E LE SUE RADIAZIONI

NICOLA ZANICHELLI - EDITORE
BOLOGNA - 1932 - X

ERRATA-CORRIGE

p. 20, riga 20	*10^5 volte*	in luogo di	10^{-5} volte
pp. 26, 29 e 205	*Mendelejeff*	»	Mendeleieff
pp. 48; 461, 2ª col., riga 28	*Van den Broeck*	»	Van der Broeck
p. 67 (Rif. Bibl.)	*Synthesis of Oxygen*	»	Syntesis of oxigen
p. 69, riga 8	*la Techn. Reichsanstalt*	»	il Techn. Reichs.
p. 69, riga 9	*Charlottenburg*	»	Charlottemburg
p. 115 (Rif. Bibl.)	*corpuscular*	»	corpuscolar
p. 201, (Rif. Bibl.)	*F. L. Mohler*	»	F. H. Mohler
pp. VI; 240; 255; 386; 392; 465, 1ª col., riga 22; 466, 1ª col., riga 3; 469, 1ª col., riga 37: e nelle citazioni al basso degli schemi dei livelli energetici	*Grotrian*	in luogo di	Gotrian
pp. VI: 447: 465 1ª col., riga 34	*Heisenberg*	»	Heisemberg
pp. 223; 275; 471, 2ª col., riga 4	*Uhlenbeck*	»	Uhlembeck
p. 229 (fig. 105)	*Grotrian, Graphische*	»	Gotrian, Graphisch
p. 310, (Rif. Bibl.)	*Reviews*	»	Review
p. 310 (Rif. Bibl.)	*experimentellen*	»	experimentelle
p. 320, form. (14)	$(Z - \sigma)^4$	»	$(Z - \sigma)^3$
p. 465, 1ª col., riga 25	*Ratnowski*	»	Ratnowshi
p. 465, 1ª col., riga 26	*Lavanchy*	»	Lavancky
p. 465, 1ª col., riga 28	*Uhlenbeck*	»	Huhlembeck
p. 466, 1ª col., riga 7	*Lavanchy*	»	Lyavanch
p. 466, 1ª col., riga 9	*Landé*	»	Landè
p. 468, 2ª col., riga 11	*Pringsheim*	»	Pringscheim
p. 468, 2ª col., riga 40	*Gehrke*	»	Gerhke
p. 469, 2ª col., riga 2	*Schwarzschild*	»	Schwarschild
Tav. X, N. 2	*Thibaud*	»	Thibaut
Descrizione Tav. XII, riga 10	*4722,16*	»	7422,16

PREFAZIONE

Il presente libro raccoglie le lezioni di un corso di Fisica Superiore tenuto ai miei allievi presso la R. Università di Cagliari. Non sarà quindi difficile riscontrare nello sviluppo delle sue parti, che è elementare, un non sempre giusto equilibrio di proporzioni imposto dalle condizioni d'origine. Tanto più che salvo qualche aggiunta (Cap. XI e XII) o ritocco (Cap. VI e IX), al libro è rimasto l'andamento del corso.

Questo è stato suggerito dal desiderio di esporre la Fisica atomica in modo che risulti chiaramente separato quanto in essa è fondato sul lavoro sperimentale e quanto invece non è che un' integrazione della teoria.

Durante lo sviluppo di una disciplina che ha raggiunto la maturità della Fisica è inevitabile che nei periodi di indagine più viva, teoria ed esperienza si mescolino talmente da non potersi riconoscere i singoli meriti delle due nel progresso di idee e di nozioni cui esse conducono.

Ma il lavoro teorico-sperimentale, iniziatosi nel 1913 nel campo della Fisica atomica, da qualche tempo ha raggiunto una sua conclusione. Ne è prova il fatto che i fisici hanno ormai aggredita anche la «molecola» e danno non dubbi segni di volersi armare validamente contro il «nucleo».

A questa conclusione hanno contribuito le teorie che hanno avviata l'attività del decennio 1913-23, oltre quelle, tuttora fiorenti, che hanno fornito le ultime pennellate al quadro dei fenomeni atomici dopo il 1924.

Se le prime hanno avuto il merito di introdurre un concetto fondamentale, quale è quello della «quantizzazione» dell'energia radiante, le ultime hanno messo in guardia contro

le figurazioni troppo concrete che l'intuizione tentava introdurre nei processi di deduzione della quantistica.

Le nuove meccaniche, ondulatoria e quantica, e le forme recenti della statistica sono state giustificate e guidate dal principio di « indeterminazione » dell' Heisemberg. La natura statistica dei dati sperimentali e l'opportunità di costruire un algoritmo atto a trattare le questioni del mondo atomico utilizzando solo questi, è appunto quanto ha messo in luce il principio tanto discusso.

Ma realizzare un così sano criterio di deduzione teorica non sarebbe stato possibile se dell' atomo e dei processi energetici che lo riguardano non potessimo ormai formarci una rappresentazione derivata quasi per intero dall' osservazione.

Fare dell' esperienza non significa rinunziare ciecamente alle idee che i teorici lanciano e ai risultati che essi deducono. Perciò i concetti e le formule che l' esperienza ha abbozzato o intuito sono stati nel testo, dove era opportuno, completati da quelli che le nuove meccaniche hanno suggerito.

Se ad altri libri si potrà ricorrere per informazioni di carattere generale, si spera che la presente trattazione possa riuscire utile anche fuori della scuola a chi voglia avere le nozioni fondamentali di spettroscopia atomica.

La bibliografia a fine di ogni capitolo è stata tenuta in una linea sommaria: in essa qualche concessione è stata fatta solo a lavori recenti non citati nelle compilazioni generali.

Sono molto grata agli autori che mi hanno cortesemente favorito le fotografie originali o i clichés per le tavole fuori testo: e fra questi desidero nominare pubblicamente L. Meitner, P. Blackett, F. W. Aston, M. de Broglie, P. Auger, H. Seemann, R. G. Aitken, P. Zeeman, H. Rausch von Traubenberg, J. S. Foster.

Debbo alla Royal Society di Londra la concessione della riproduzione di fotografie ottenute da P. Blackett e J. S. Foster e al prof. W. Gotrian, quella di molti schemi di livelli energetici da lui elaborati. Ringrazio anche le case A. Hilger e Kipp e Zonen pel materiale fornitomi.

R. BRUNETTI

Cagliari, Istituto di Fisica della R. Università, aprile 1932

INDICE GENERALE

Capitolo I.

L'atmosfera elettronica dell'atomo.

Capitolo II.

Il nucleo atomico.

a) La carica nucleare.

b) Le masse nucleari.

CAPITOLO III.

L'origine del quanto d'energia e la determinazione del quanto d'azione.

CAPITOLO IV.

I livelli energetici interni dell'atomo e il processo d'emissione dei raggi X caratteristici.

CAPITOLO V.

I potenziali critici degli elementi e i livelli energetici esterni dell'atomo.

CAPITOLO VI.

I livelli dei metalli alcalini e delle loro sequenze isoelettroniche.

CAPITOLO VII.

Confronto fra i livelli interni degli atomi pesanti e gli esterni degli atomi a un solo elettrone ottico. Il sistema periodico degli elementi.

CAPITOLO VIII.

I momenti magnetici dell'atomo e l'effetto Zeeman.

CAPITOLO IX.

Il modello vettoriale dell'atomo.

CAPITOLO X.

Sugli atomi a più di un elettrone ottico.

CAPITOLO XI.

Il campo elettrico e le righe spettrali.

CAPITOLO XII.

Magnetismo e spettroscopia.

L'ATOMO E LE SUE RADIAZIONI

Tabella delle principali costanti fisiche riguardanti l'atomo.

secondo Raymond T. Birge, Physical Review Supplement, Vol. I, N. 1, luglio 1929)

Velocità della luce $c = (2{,}99796 \pm 0{,}00004) \times 10^{10}$ *cm. sec.*$^{-1}$

Equivalente elettrochimico dell'argento

$$E(Ag) = (1{,}11800 \pm 0{,}00005) \times 10^{-3} \ gr. \ coul\text{-}int.^{-1}$$

Costante del Faraday $F = 96494 \pm 5$ *coul. int. gr-equiv.*$^{-1}$

Numero di Avogadro $N_0 = (6{,}064 \pm 0{,}006) \times 10^{23}$ *mol.*$^{-1}$

Costante del Boltzmann per atomo $k = (1{,}3709 \pm 0{,}0014) \times 10^{-16}$ *erg. grad.*$^{-1}$

Costante di Stefan-Boltzmann $\sigma = (5{,}735 \pm 0{,}011) \times 10^{-5}$ *erg. cm.*$^{-2}$ *grad.*$^{-4}$ *sec.*$^{-1}$

Seconda costante dell'irraggiamento $c_2 = 1{,}432 \pm 0{,}003$ *cm. grad.*

Costante del Planck $h = (6{,}547 \pm 0{,}008) \times 10^{-27}$ *erg. sec.*

Prima costante dell'irraggiamento $c_1 = hc^2 = (0{,}5884 \pm 0{,}0008) \times 10^{-5}$ *erg. cm.*^{2} *sec.*$^{-1}$

Carica elettronica $e = (4{,}770 \pm 0{,}005) \times 10^{-10}$ *U. E. S.*

Carica elettronica specifica $e/m_0 = (1{,}769 \pm 0{,}002) \times 10^7$ *U. E. M. gr.*$^{-1}$

Massa dell'elettrone $m_0 = (8{,}994 \pm 0{,}014) \times 10^{-28}$ *gr.*

Massa dell'atomo di idrogeno $M_H = (1{,}6618 \pm 0{,}0017) \times 10^{-24}$ *gr.*

Rapporto fra la massa dell'idrogeno e quella dell'elettrone $\dfrac{M_H}{m_0} = 1848 \pm 2$

Separazione dello Zeeman per Gauss

$$\frac{\Delta\nu'}{H} = \frac{e}{4\pi m_0 c} = (4{,}674 \pm 0{,}003) \times 10^{-5} \ cm.^{-1} \ gauss.^{-1}$$

Magnetone del Bohr $\mu_0 = \dfrac{h}{2\pi} \cdot \dfrac{e}{2m_0 c} = (0{,}9216 \pm 0{,}0016) \times 10^{-20}$ *erg. gauss.*$^{-1}$

Fattore di moltiplicazione della (costante del Curie) $^{1/2}$ per ottenere il numero di magnetoni del Bohr di una grammomolecola

$$\frac{1}{\mu_0}\sqrt{\frac{3k}{N_0}} = 2{,}8384 \pm 0{,}9019 \ erg.^{-1/2} \ gauss. \ grad.^{-1/2} \ mol.^{1/2}$$

Costante della struttura fina $\alpha = \dfrac{2\pi e^2}{hc} = (7{,}284 \pm 0{,}006) \times 10^{-3}$

Costante del Rydberg per l'idrogeno $R_H = 109677{,}759 \pm 0{,}05$ *cm.*$^{-1}$

Costante del Rydberg per massa infinita $R_\infty = 109737{,}42 \pm 0{,}06$ *cm.*$^{-1}$

Velocità di un elettrone per volt

$$v_e = \sqrt{\frac{2 \times 10^8 e}{m_0}} = (5{,}9481 \pm 0{,}0034) \times 10^7 \ cm. \ sec.^{-1}$$

Energia di un elettrone per volt

$$\frac{h\nu}{V} = 10^8 \frac{e}{c} = (1{,}5911 \pm 0{,}0016) \times 10^{-12} \ erg.$$

Lunghezza d'onda associata a un volt

$$\lambda_0 = \frac{hc^2}{e} = (12336 \pm 5) \times 10^{-8} \ cm. \ volt.$$

1 A (*unità Angstrom*) = 10^{-8} *cm.*

CAPITOLO I.

L'ATMOSFERA ELETTRONICA DELL'ATOMO

1. – Le cariche elettriche associate all'atomo. L'elettrolisi e l'esperienza del Millikan.

Quando facciamo passare in un voltametro a nitrato d'argento una corrente elettrica (fig. 1), troviamo che all'elettrodo negativo si depositano gr. $1{,}118 \times 10^{-3}$ d'argento metallico per ogni Coulomb internazionale che ha attraversato il circuito. Quindi per depositare il numero di grammi d'argento che corrispondono al suo peso atomico *(grammo-atomo)* cioè gr. 107,88, occorrono 96494 Coul. int. $\left(\frac{107{,}88}{1{,}118 \times 10^{-3}}\right)$. In ogni grammo atomo si trovano $6{,}06 \times 10^{23}$ atomi *(numero d'Avogadro)*; in conseguenza per il deposito di un solo atomo d'argento sono necessari $1{,}5 \times 10^{-19}$ Coul. int., ossia 5×10^{-10} U. E. S. circa, essendo un Coul. int. pari a 3×10^{9} U. E. S. $\left(\frac{96494}{6{,}06 \times 10^{23}} \times 3 \times 10^{9}\right)$.

Tutte le volte che viene eseguita l'elettrolisi con una soluzione del sale di un metallo monovalente si trova, con

calcolo analogo, che a ogni atomo depositato corrisponde una carica elettrica che ha valore prossimo a 5×10^{-10} U. E. S.

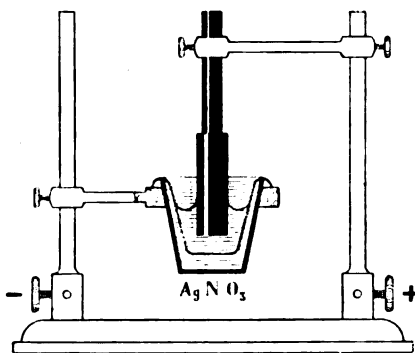



Fig. 1.

Quando l' elettrolisi ha luogo invece col sale di un metallo non monovalente, per depositare un atomo occorre che nel circuito sia passata una quantità d' elettricità pari a 5×10^{-10} U. E. S. moltiplicata pel numero delle valenze.

La stessa cosa si verifica all'altro elettrodo del voltametro, quando in esso può essere raccolto il materiale elementare (cloro ad esempio nell' elettrolisi dell' acido cloridrico) o il gruppo complesso che completa la molecola del sale disciolto.

Quello che avviene col metallo di un sale, si ripete coll' idrogeno di un acido e con le parti costituenti di una base in soluzione.

In ogni caso pel materiale che viene raccolto al polo negativo del voltametro si trova sempre la medesima carica che pel materiale raccolto al polo positivo.

Possiamo spiegare il meccanismo per cui ha luogo il passaggio della corrente elettrica nel voltametro, se pensiamo che nella soluzione le molecole dell'elettrolita siano almeno parzialmente separate in due parti (*ioni*) portanti cariche eguali, ma di segno opposto.

L'elettrodo positivo del voltametro (*anodo*) attira gli ioni negativi (*anioni*) che si trovano nelle sue vicinanze, l'altro elettrodo (*catodo*) attira gli ioni che portano carica positiva (*cationi*). Ognuna delle due parti della molecola in soluzione, che si va, con processo di cui non possiamo qui descrivere i dettagli, ad adagiare sull'elettrodo di carica opposta alla propria, porta ad esso tanti atomi (o gruppi molecolari) quante sono le cariche associate a ogni atomo (o gruppo) contenute nella carica totale che ha attraversato il circuito.

Altri fenomeni e disposizioni diverse dall' elettrolitica hanno permesso di verificare accuratamente che l'elettricità ha una struttura atomistica e di determinare il valore dell'atomo d'elettricità. È classica ad esempio la disposizione sperimentale che usò R. A. Millikan nel 1913 (fig. 2).

Se un granulo materiale carico cade fra due armature metalliche piane, parallele e orizzontali, la sua velocità di caduta cambia quando queste vengono elettrizzate. Indichiamo con v_g la velocità del granulo in caduta libera e v_E quella in caduta forzata dalla forza elettrica E del condensatore; m ed e rappresentino la massa e la carica della particella. Si dimostra allora che a condensatore scarico è

$$mg = kv_g$$

essendo g l'accelerazione di gravità e k una costante dipendente dal diametro della particella e dal gas in cui essa si muove. In campo elettrico sarà invece

$$eE - mg = kv_E$$

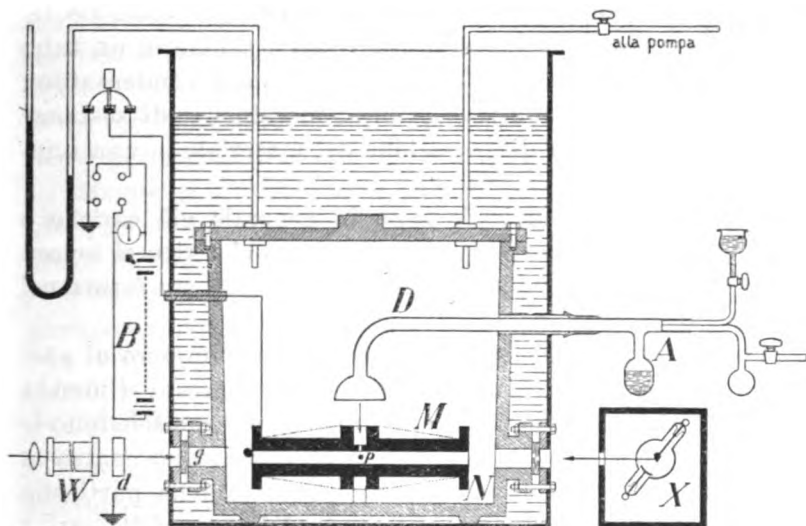



Fig. 2 - Disposizione del Millikan per la misura della carica elettronica. A atomizzatore: l'olio diffonde nel tubo D e arriva fra le armature MN del condensatore, caricabili mediante la batteria B di 10 kv circa. La luce di una lampada ad arco, privata dei raggi calorifici mediante i filtri W e d, penetra per g e illumina lo spazio fra le armature MN. Ioni addizionali sono prodotti in p dai raggi Röngten provenienti dal tubo X.

Da queste due relazioni, eliminando k, otteniamo la carica della particella

$$e = \frac{m\,g}{E\,v_g}\,(v_g + v_E). \tag{1}$$

Se la carica della particella diviene e' e la sua velocità nel campo elettrico v'_E si avrà

$$e' - e = \frac{m\,g}{E\,v_g}\,(v'_E - v_E). \tag{2}$$

Col misurare quindi mediante la (2) la variazione di velocità di una particella di cui la carica cambia, si può determinare il valore delle possibili variazioni delle cariche elettriche; mentre col misurare le velocità con e senza campo elettrico si può dalla (1) ottenere il valore assoluto della carica elettrica portata dalla particella.

Come particelle materiali il Millikan usò goccie di mercurio o di olio e glicerina, il cui raggio era dell'ordine di 10^{-4}, 2×10^{-5} cm. Esse erano ottenute per evaporazione del liquido in un pallone e successiva condensazione in un tubo sottile da cui cadevano fra le armature del condensatore. Altri autori usarono invece granuli metallici o di sostanze isolanti ottenuti per disgregazione del materiale in una scintilla elettrica.

Queste ultime particelle sono in generale già cariche e una nuvola di esse penetrando nel campo elettrico si separa in tre parti di cui una sale, una scende e una sta ferma nel campo ($mg \lesseqgtr eE$).

Con la condensazione si ottiene un minor numero di particelle cariche. Bisogna allora caricarle. Per questo si manda nel gas, percorso dalle particelle, raggi X o γ che scindono le molecole in ioni positivi e negativi. Questi urtano contro la particella e le cedono la loro carica. La carica della particella allora aumenta o diminuisce a seconda del segno della carica ricevuta e di quello della carica propria.

Anche utilizzando l'effetto fotoelettrico di una radiazione ultravioletta si consegue il medesimo resultato. Questa radiazione infatti sottrae alla particella stessa cariche elettriche

negative e quindi ne aumenta la carica, se questa è positiva, o la diminuisce, se è negativa.

Dalle ricerche del Millikan resulta:

1°) che le cariche e le variazioni di carica elettrica di un granulo materiale sono sempre un multiplo intero di un valore determinato e fisso;

2°) che questo valore corrisponde a

$$(4{,}770 \pm 0{,}005) \times 10^{-10} \text{ U. E. S.}$$

Questa è la più piccola quantità di elettricità che si sia potuta accertare fin qui nei fenomeni fisico-chimici.

Che la sua esistenza si riveli in processi a cui partecipa la materia significa che *alla costituzione dell'atomo materiale contribuiscono granuli di elettricità positiva o negativa, il cui ammontare è* $4{,}770 \times 10^{-10}$ U. E. S.

Fra i fenomeni in cui tali cariche si rendono evidenti possiamo citare: la combustione, l'ionizzazione dei gas (che è stata utilizzata nell'esperienza del Millikan), le varie forme di scarica elettrica (nell'aria a pressione atmosferica o in un tubo a gas rarefatto), l'emissione di cariche negative da corpi incandescenti, l'effetto fotoelettrico, la stessa conducibilità dei metalli, ecc.

Sfugge al nostro scopo l'analisi di tutti i procedimenti pei quali si possono liberare dalla materia cariche elettriche. Molti di essi verranno singolarmente trattati nel testo dell'esposizione iniziata man mano che, per l'illustrazione di particolari concetti, se ne presenterà l'occasione.

2. – I raggi catodici.

Le cariche positive e negative che si manifestano nell'elettrolisi sono sempre connesse a una parte ponderale. Ma esistono altri fenomeni nei quali si possono trovare cariche elettriche indipendenti dalla materia da cui provengono. Uno di questi è ad esempio la ionizzazione dei gas, di cui ha fatto uso il Millikan nella sua esperienza.

È possibile dunque strappare alla materia le sue cariche

elettriche. Esiste però una limitazione. Solo le cariche negative si prestano ad essere separate dagli atomi a cui appartengono. Le positive rimangono sempre collegate alla massa degli elementi, e questo sia nei processi artificiali chimico-fisici, come in quelli spontanei della radiattività.

Nel presente paragrafo e nei successivi ci proponiamo di descrivere alcuni procedimenti fisici pei quali si può isolare le cariche elettriche negative (*elettroni*).

Uno di tali procedimenti, e forse il più interessante, deriva dal cosidetto effetto fotoelettrico, di cui parleremo nel Capitolo III, § 6. Ci occuperemo qui invece della produzione dei *raggi catodici* (§ 2, 3) e del modo con cui si può misurare la loro carica e la loro massa (§ 5, 6).

In un tubo di vetro costruito come indica la fig. 3, cioè munito di due elettrodi metallici comunicanti con l'esterno, pratichiamo un'aspirazione d'aria mediante una delle pompe da vuoto in uso nei laboratori odierni (pompa di Gaede rotativa a mercurio, pompa di Gaede a diffusione, pompa molecolare di Holweck). Quando agli elettrodi del tubo viene applicata una forte differenza di potenziale si vede, man mano che il vuoto progredisce, formarsi prima una scarica di colore violaceo, sottile e concentrata nella parte centrale del tubo. Essa in seguito si diffonde in tutto lo spazio fra le pareti del tubo (*scarica a bagliore*) e a poco per volta si suddivide in una successione di strati luminosi separati da spazi oscuri. Queste *stratificazioni* si riducono poi di numero e la scarica prende il seguente aspetto: davanti al catodo, coperto da una lieve sfumatura luminosa, si ha uno spazio oscuro, detto *spazio oscuro di Hittorf-Crookes*; segue uno strato luminescente che separa questo da un altro spazio oscuro, detto *del Faraday*; esso precede una guaina luminosa che avvolge l'anodo del tubo (*colonna positiva*). Se ancora il vuoto progredisce la colonna positiva si riduce di lunghezza e a poco per volta scompare insieme con lo strato che separa i due spazi oscuri.

Fig. 3.

Intanto, sulla parete opposta a quella a cui è fissato il

catodo, compare una fluorescenza verde o azzurra secondo la qualità del vetro. Finchè il vuoto non è molto spinto il primo tratto almeno del gas residuo appare lievemente luminoso lungo un sottile fascetto, ortogonale alla superficie del catodo, di cui la macchia fluorescente sul vetro è il prolungamento.

Se si avvicina in questo momento una calamita al tubo, il sottile fascetto e la fluorescenza del vetro si spostano in un senso o nell'altro a seconda del modo come è avvicinata la calamita. Lo spostamento è però sempre ortogonale alle linee di forza presentate dalla calamita.

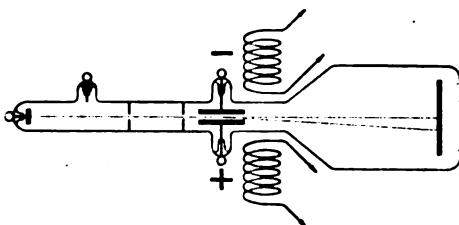



Fig. 4.

Se invece nel tubo sono inserite due piastrine metalliche (fig. 4) connesse ai due poli di una batteria d'accumulatori a tensione conveniente, il fascetto si sposta ancora, ma questa volta nella direzione stessa delle linee di forza del campo elettrostatico creato dalla batteria. Precisamente esso si rivolge dalla parte dove si trova l'elettrodo positivo.

Questo solo fatto basterebbe a dimostrare che il fascio uscente dal catodo è costituito di particelle cariche d'elettricità negativa. Ma in altro modo si può accertare la stessa cosa. In fondo al tubo (fig. 5) si ponga un cilindretto metallico (*pozzo d l Faraday*), che sia in comunicazione con l'ago di un elettrometro. Quando ha luogo la scarica, l'ago dell'elettrometro devia in modo da indicare che nel pozzo del Faraday si raccolgono cariche negative.

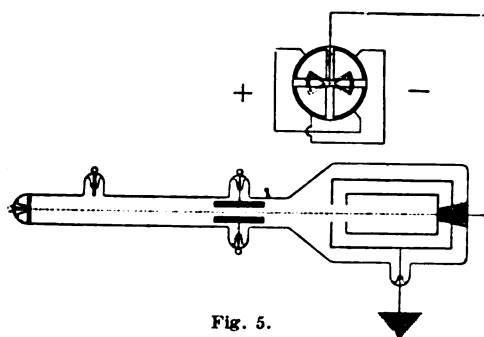



Fig. 5.

Il fascio di raggi negativi così ottenuto si chiama *fascio*

di raggi catodici, le particelle negative che lo costituiscono prendono il nome di *elettroni*. La luminosità del gas residuo del tubo e quella della parete di vetro è provocata appunto dal bombardamento elettronico che essi subiscono. Gli elettroni per sè stessi non sono infatti luminosi, come si può provare diminuendo ulteriormente la pressione del tubo: mentre la macchia fluorescente sul vetro permane, scompare la traccia del fascetto elettronico lungo il suo percorso nel gas.

Vedremo in seguito quali altre interessanti caratteristiche posseggano gli elettroni.

3. – Le correnti termoioniche.

Un metodo più moderno per produrre raggi catodici è fondato sul fatto che un corpo incandescente, in particolare un filamento metallico riscaldato da un'opportuna corrente elettrica, emette cariche negative.

Per mettere in evidenza il fenomeno è preferibile introdurre il filamento da provare in un tubo a vuoto spinto e disporre intorno ad esso un cilindro metallico, comunicante con l'esterno. Se filo e lastra sono a potenziale eguale, le cariche emesse dal filamento difficilmente raggiungono la lastra, tanto più che, uscendo dal metallo, lo lasciano carico di elettricità positiva; questa trattiene gli elettroni nelle sue vicinanze a formare un doppio strato in equilibrio. Quando il filo è portato a un potenziale negativo elevato, le particelle emesse vengono invece respinte e lanciate sulla lastra. Allora fra filamento e cilindro si stabilisce una corrente di cariche negative

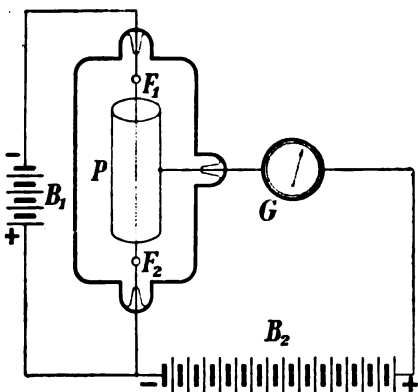



Fig. 6. - Disposizione pel diodo del Fleming. Il filamento $F_1 F_2$ è scaldato con la batteria B_1; B_2 è la batteria per accelerare le cariche che debbono raggiungere il cilindro metallico P; G è il galvanometro.

che può essere rivelata facilmente con un elettrometro derivato sul cilindro metallico.

Il fenomeno è stato messo in evidenza da T. A. Edison nel 1884 e il dispositivo disegnato nella fig. 6, con cui si può mettere in evidenza la corrente elettronica, costituisce il *diodo del Fleming*.

O. W. Richardson ha studiato teoricamente e sperimentalmente questo tipo d'emissione elettronica e ha dimostrato che l'intensità i della corrente, dovuta alle cariche negative espulse dalla superficie di 1 cm² di un corpo portato alla temperatura assoluta T, è data dalla relazione:

$$i = aT^2 e^{-\frac{b}{T}} \text{ Amp./cm}^2 ,$$

dove a e b sono costanti che dipendono unicamente dalla natura del corpo. Per il tungsteno $a = 1{,}08 \times 10^2$, $b = 5{,}18 \times 10^4$ e l'intensità è di $3{,}27 \times 10^{-2}$ Ampère per cm² alla temperatura di 2200° assoluti (dati di Davisson e Germer).

La forma esponenziale della legge spiega perchè i fenomeni termoionici non possono essere messi in evidenza che ad alte temperature. I corpi a punto di fusione elevato (carbonio, tungsteno, platino, ossidi alcalino-terrosi) danno luogo a un effetto relativamente intenso.

Sui resultati delle esperienze di Edison, Fleming e Richardson sono fondate le valvole termoioniche e i moderni tubi a raggi catodici. Questi ultimi hanno la forma rappresentata nella fig. 7. All'estremo stretto del tubo sta una spirale di tungsteno toriato, che, per mezzo di una batteria di accumulatori, viene portata all' incandescenza. La spirale ha forma tale che il fascio elettronico emesso risulta sottile e a sezione circolare. Nella parete laterale, a un quarto circa della lunghezza totale del tubo, è inserito un anodo ausiliare. Esso permette di stabilire una differenza di potenziale fra il filamento e tale elettrodo, e di imprimere così una velocità conveniente agli elettroni emessi dal filamento. A due terzi del canale stretto del tubo sta una coppia di piastrine metalliche (alluminio) comunicanti con l'esterno, e atte a introdurre un campo elettrico uniforme nel tratto

in cui esse si trovano. Spesso le piastrine sono precedute da un dischetto forato di mica o alluminio funzionante da diaframma. L'eventuale campo magnetico a cui si voglia sottoporre il fascio di raggi catodici viene applicato dall'esterno del tubo, disponendo da parti opposte di esso le espansioni polari di un'elettrocalamita. Alla fine del canale largo si trova, come in tutti gli altri tubi a raggi catodici, un disco ricoperto di una sostanza che diviene fluorescente sotto il bombardamento catodico (tungstato di calcio); esso serve a mettere in evidenza la posizione che assume l'estremo del fascio catodico in assenza o in presenza di campi esterni.

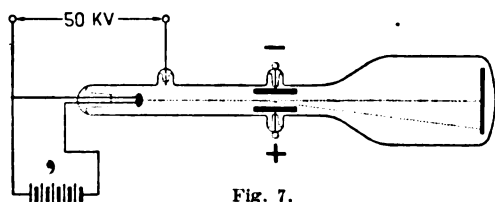



Fig. 7.

In questo modo sono essenzialmente costruiti i cosidetti *oscillografi catodici*, che profittano della facile deviabilità in campo magnetico od elettrico delle cariche negative non troppo veloci, per rivelare variazioni molto rapide d'intensità di corrente o di tensione.

Nel 1922 M. Dufour ha costruito un dispositivo con cui ha potuto rivelare oscillazioni elettriche che hanno la frequenza di 220 milioni al sec. ($\lambda = 1{,}4$ cm). Questo dispositivo è adatto allo studio dei fenomeni radiotelegrafici.

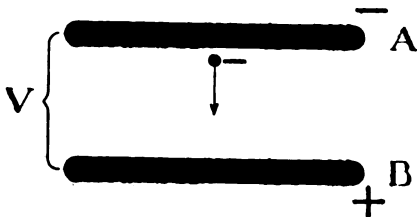
4. – Tensione acceleratrice e velocità elettronica.

Sia nel tubo a raggi catodici tipo termoionico, come in quello a gas residuo, quando la differenza di potenziale applicata agli elettrodi non è costante in modo assoluto, il fascio catodico all'atto della deviazione perde la sua nettezza e si allarga. Come vedremo infatti la deviazione è funzione non solo di carica e massa della particella catodica, ma altresì della sua velocità. Questa a sua volta dipende dalla tensione applicata al tubo.

Sia V la differenza di potenziale che esiste fra due armature metalliche A e B ed e la carica elettrica della parti-

cella che esce dalla lastra *A* (fig. 8). Il prodotto eV è l'energia potenziale che spetta alla particella nel campo elettrico in cui si trova immersa dopo la sua uscita dalla superficie metallica.

Fig. 8.

Poichè la particella di carica e, quando è fuori dalla lastra o dal filamento negativi, viene respinta, la sua energia potenziale si trasforma in cinetica. Quindi, se m è la sua massa e v la velocità che assume, si dovrà avere

$$eV = \frac{1}{2} m v^2 \text{ erg} . \tag{3}$$

Questa è la condizione che lega il potenziale applicato agli estremi del tubo alla velocità che viene impressa alla particella espulsa dal catodo e che essa conserva fino alla fine della sua traiettoria, purchè non intervengano a modificarla cause perturbatrici.

Nella formula superiore V è espresso in U. E. S. e il secondo membro in erg. Basterà moltiplicare il secondo membro per 300, perchè $V = \frac{\frac{1}{2} m v^2}{e} \cdot 300$ risulti espresso in volt (1 volt = 300 U. E. S. di potenziale). Invece di dire raggi catodici o elettroni di «*tanti*» *cm. per sec. di velocità*, si usa dire raggi catodici o elettroni di «*tanti*» *volt*, intendendo che la velocità equivalente sia dedotta dalla relazione (3) dopo l'opportuna trasformazione d'unità.

La relazione (3) ci dice appunto che per ottenere un fascio ben definito in fatto di velocità delle particelle che lo costituiscono, è necessario che la tensione acceleratrice sia perfettamente definita. Ma aggiungiamo che, per ottenere fasci elettronici a velocità definita, è ancora necessario far in modo che sul loro cammino essi non incontrino altre particelle e cioè non avvengano collisioni nelle quali una parte dell'energia dell'elettrone in moto vada perduta.

Il tubo a emissione termoionica si trova da questo punto di vista in condizioni favorevoli rispetto a quello a gas residuo, perchè le condizioni stesse di funzionamento impongono di praticare in esso il vuoto più spinto che sia possibile ottenere. Finchè il filamento è spento, non deve infatti aversi scarica elettrica, quando al tubo è applicata la tensione massima per cui esso è costruito. Invece le condizioni di funzionamento del tubo a gas residuo, in cui la scarica ha luogo appunto nelle traccie di gas che in esso sono rimaste, impongono vuoti meno elevati; esiste quindi probabilità non trascurabile che particelle catodiche urtino una o più volte contro le molecole gassose e così perdano velocità.

Per usare la relazione (3) è necessario tuttavia conoscere il valore della massa elettronica.

5. – Deviazioni in campo magnetico e in campo elettrico di particelle cariche.

Abbiamo già detto che le deviazioni in campo elettrico e magnetico dei raggi catodici indicano che essi sono costituiti di particelle cariche di elettricità negativa. Vediamo ora da vicino il ragionamento da cui risulta questo, e come si possa dalla deviazione nei due campi ottenere il valore della massa elettronica.

a) *Campo magnetico.* – Il senso positivo di una corrente elettrica per convenzione è quello di uno spostamento reale o virtuale di cariche dirette dal polo positivo al negativo della sorgente di elettricità.

Un fascio elettronico è invece una corrente di cariche che va dal polo meno al polo più della sorgente, esso quindi rappresenta una corrente negativa. Le azioni che si eserciteranno sopra tale fascio, considerato come un conduttore fittizio mobile nello spazio, saranno le stesse che si esercitano su un conduttore in cui la corrente è invertita rispetto al senso convenzionalmente considerato come positivo.

Dalla legge di Biot e Savart sappiamo che un elemento

di corrente ids che si trovi in un campo magnetico d'intensità H è assoggettato a una forza

$$f = H \cdot ids. \operatorname{sen} \theta \, .$$

se θ è l'angolo che forma la direzione del campo magnetico con quella della corrente elettrica. Questa forza è diretta ortogonalmente al piano dell'elemento di corrente e della direzione delle linee di forza del campo considerato, e ha il senso che è indicato dalla regola del Fleming della mano sinistra (fig. 9).

Ora possiamo scrivere

$$i \cdot ds = \frac{dq}{dt} \cdot ds = dq \cdot \frac{ds}{dt} = -e \cdot v,$$

se si pone dq eguale a $-e$ e $\frac{ds}{dt}$ a v.

Se poi il fascio elettronico ha la sua traiettoria ortogonale alla direzione delle linee di forza del campo magnetico, $\theta = 0$ e la forza che viene esercitata sopra un elettrone è

$$f = -H \cdot e \cdot v.$$

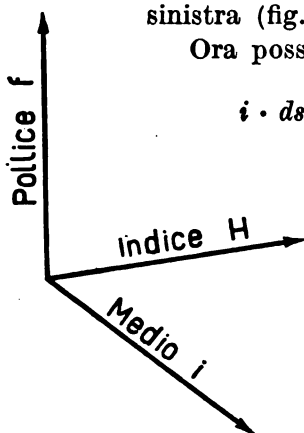
Fig. 9.

Questa forza, che è costante lungo tutta la porzione del fascio immersa nel campo, lo piega, nel piano ortogonale alla direzione delle linee di forza e della traiettoria, secondo un arco di cerchio. La particella che percorre la nuova traiettoria è assoggettata a un'accelerazione centrifuga e quindi a una forza centrifuga eguale a

$$f' = m \cdot \frac{v^2}{R},$$

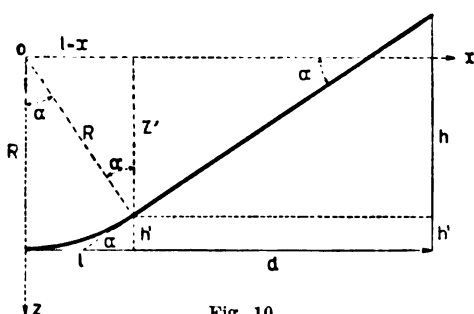
ove R è il raggio di curvatura del fascio elettronico nel campo magnetico. Nella condizione d'equilibrio la forza di Biot e Savart e la centrifuga debbono essere eguali, quindi

$$R = \frac{m}{e} \cdot \frac{v}{H} \, . \qquad (4)$$

Dopo che le particelle sono uscite dal campo magnetico

la traiettoria diviene rettilinea e segue la direzione della tangente al cerchio nel punto che è al limite del campo. Va quindi a colpire lo schermo alla distanza h dalla posizione non deviata la quale dipende da intensità e lunghezza del campo, nonchè dalle dimensioni del tubo in cui si trova il fascio.

Se l'origine delle coordinate (x, z) a cui il cerchio è riferito è nel suo centro, avremo per qualunque punto di esso soddisfatta la relazione

$$x^2 + z^2 = R^2.$$

Quindi pel punto finale della traiettoria essendo $x = l$, $z = z'$, sarà

$$z' = \sqrt{R^2 - l^2} = R\left(1 - \frac{1}{2}\frac{l^2}{R^2}\right)$$

in prima approssimazione.

Fig. 10.

Ora dalla fig. 10 si vede che

$$h = h' + d \operatorname{tg} \alpha.$$

Notiamo che $\operatorname{tg} \alpha = \frac{l}{z'}$, sen $\alpha = \frac{l}{R}$; che in prima approssimazione possiamo sostituire alla tangente il seno dello stesso angolo e che d'altra parte $h' = R - z'$. Quindi abbiamo

$$h = R - R\left(1 - \frac{1}{2}\frac{l^2}{R^2}\right) + d\frac{l}{R} = \frac{l}{R}\left(d + \frac{1}{2}l\right),$$

e in definitiva per la (4)

$$h = l\left(d + \frac{1}{2}l\right)\frac{H}{v}\cdot\frac{e}{m},$$

ossia:

$$\frac{e}{m}\cdot\frac{1}{v} = \frac{h}{H\,l\left(d + \frac{1}{2}l\right)}. \qquad (5)$$

b) *Campo elettrico.* – La relazione precedente dà il prodotto di $\frac{e}{m}$ e $\frac{1}{v}$. Da essa si può ricavare $\frac{e}{m}$ utilizzando la

relazione (3) fra energia potenziale e cinetica di un elettrone, oppure sottoponendo il fascio catodico all'azione di un campo elettrico. Se prendiamo un sistema di assi coordinati, di cui l'asse x sia diretto lungo il fascio catodico con la direzione positiva nel senso del moto, e l'asse y sia nella direzione delle linee di forza del campo elettrico applicato, avremo

$$x = v\,t\,, \quad y = \frac{1}{2}\,g\,t^2$$

a qualunque istante t, se g è l'accelerazione nella direzione delle linee di forza del campo elettrico.

Osservando che $mg = Ee$, ove E è l'intensità del campo elettrico applicato ed eliminando il tempo fra le due relazioni precedenti si ha l'equazione del moto

$$y = \frac{1}{2}\,\frac{e}{m} \cdot \frac{E}{v^2}\,x^2\,, \tag{6}$$

che rappresenta una parabola col vertice nell'origine.

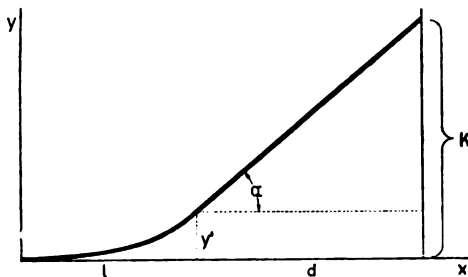
La traiettoria del fascio catodico è un arco di parabola rivolto dalla parte della lastra positiva del campo elettrico, finchè sta nell'interno del campo stesso; all'uscita la traiettoria è rettilinea secondo la tangente alla curva nel punto estremo di essa. Si può calcolare la distanza K del punto in cui il fascio non sottoposto a campo elettrico colpisce lo schermo fluorescente da quello in cui lo colpisce quando è invece sotto l'azione del campo.

Fig. 11.

Dalla fig. 11 si vede che

$$K = y' + d\,\mathrm{tg}\,\alpha\,;$$

ora

$$\mathrm{tg}\,\alpha = \left(\frac{d\,y}{d\,x}\right)_{x=l} = \frac{e}{m} \cdot \frac{E}{v^2}\,l, \qquad y' = \frac{1}{2}\,\frac{e}{m} \cdot \frac{E}{v^2}\,l^2\,,$$

quindi

$$K = \frac{e}{m} \cdot \frac{E}{v^2}\, l \left(\frac{1}{2}\, l + d\right),$$

ossia

$$\frac{e}{m} \cdot \frac{1}{v^2} = \frac{K}{E\, l \left(\frac{1}{2}\, l + d\right)}. \qquad (7)$$

Anche qui abbiamo il prodotto di $\frac{e}{m}$ e di una funzione della velocità della particella. Eliminando v fra le due relazioni (5) e (7) si può ottenere il valore del rapporto $\frac{e}{m}$. Se le dimensioni del campo magnetico e del campo elettrico sono le stesse si avrà cioè

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{H^2} \cdot \frac{h^2}{K} \cdot \frac{1}{l \left(\frac{1}{2}\, l + d\right)}. \qquad (8)$$

Non è inutile avvertire che i resultati del metodo qui descritto valgono non solo per lo studio degli elettroni (catodici, termoionici o fotoelettrici), ma anche per quello di qualsiasi proiezione di particelle cariche di elettricità. Vedremo nel capitolo successivo quale largo uso di questo metodo sia stato fatto nella fisica e a quali interessanti modificazioni esso si sia prestato per risolvere particolari problemi.

c) *Il rapporto e/m per l'elettrone.* – Con i dispositivi descritti nei paragrafi precedenti per raggi catodici o correnti termoioniche e facendo uso della relazione (8) si è trovato per la carica specifica degli elettroni

$$\frac{e}{m} = 1{,}761 \times 10^7\, \text{U.E.M. gr.}^{-1} = 5{,}30 \times 10^{17}\, \text{U.E.S. gr.}^{-1}$$

Invece eliminando $\frac{e}{m}$ fra le (5) e (7) si ottiene il valore della velocità, che, nell' ipotesi già ammessa che il campo

elettrico abbia le dimensioni di quello magnetico, è data dalla relazione

$$v = \frac{E}{H} \cdot \frac{h}{K} \text{ cm. sec}^{-1} .$$

Con essa quando si conosca la massa dell'elettrone si potrà verificare la validità della relazione $eV = \frac{1}{2} m v^2$.

In ogni modo si trova che le velocità che assumono gli elettroni, per potenziali compresi fra 1 e 1000 volt, stanno fra $0{,}6 \times 10^8$ cm. per secondo e $1{,}9 \times 10^9$ cm. per secondo.

Si capisce che per tensioni superiori la velocità degli elettroni si approssima alla velocità della luce, che è

$$3 \times 10^{10} \text{ cm. sec}^{-1} .$$

Ritorneremo in seguito sull'argomento delle velocità elettroniche.

6. – La massa dell'elettrone.

Abbiamo visto che il valore più probabile di e/m è $5{,}30 \times 10^{17}$ U. E. S. gr.$^{-1}$. Possiamo, introducendo in questo rapporto il valore numerico di e, ottenere quello della massa dell'elettrone. Esso è

$$m_0 = \frac{4{,}770}{5{,}30} \cdot \frac{10^{-10}}{10^{17}} = 9 \times 10^{-28} \text{ gr.}$$

La massa dell'atomo di idrogeno, la più piccola massa materiale che si conosca, è di $1{,}662 \times 10^{-24}$ gr.; quindi il rapporto fra la massa dell'atomo di idrogeno e quella dell'elettrone è di 1848. L'elettrone è cioè 1848 volte meno pesante di un atomo di idrogeno.

Ci possiamo domandare cosa significhi questa massa che non è mai stata misurata con la bilancia, e che forse con la bilancia non potremmo nemmeno rivelare in quanto essa si manifesta a noi solo quando l'elettrone è in moto.

In effetto noi perveniamo alla nozione di massa di un corpo per mezzo del secondo principio della dinamica e se adoperiamo la bilancia, cioè un dinamometro, per confron-

tare fra loro le masse ordinarie, si è perchè le forze applicate ai corpi sono a parità d'accelerazione proporzionali alle loro masse.

Ma tutte le relazioni inerenti al movimento dei corpi e derivanti dalla seconda legge del Newton, purchè in esse compaia la massa, possono condurci con egual rigore alla sua determinazione. In questo senso le disposizioni a campo magnetico ed elettrico che permettono la misura di v ed e/m sono *bilancie* delle particelle proiettate dal catodo.

D'altra parte, dicendo che l'elettrone si comporta come se avesse massa equivalente a 9×10^{-28} gr., noi non prendiamo nessun impegno, nè facciamo ipotesi circa la natura e la costituzione della massa elettronica.

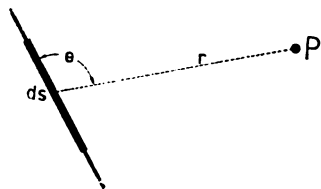
Con lo spingere più avanti le considerazioni energetiche relative all'elettrone possiamo render più chiaro il concetto di massa elettronica, metterne in luce la sua origine elettromagnetica e acquistare anche la nozione dello spazio in cui essa può immaginarsi concentrata.

In generale l'energia localizzata in un dielettrico di volume τ, permeabilità magnetica μ e in cui domina un campo magnetico d'intensità H è

$$E_m = \frac{\mu}{8\pi} \int_\tau H^2 \, d\tau ,$$

ove l'integrale è esteso a tutto lo spazio τ. Con una corrente di intensità i, che percorre un elemento di circuito ds si ha nel punto P a distanza r da ds (fig. 12) il campo magnetico di intensità

Fig. 12.

$$H = \frac{i ds \operatorname{sen} \theta}{r^2} ,$$

se θ è l'angolo che r forma con ds. La direzione della forza magnetica è quella della normale al piano di r e ds.

Sappiamo già che per una corrente elettronica si ha $i ds = - e v$, quindi

$$H = - \frac{e v \operatorname{sen} \theta}{r^2} .$$

Un elettrone, che si sposta con velocità v *molto piccola*, localizza quindi nel mezzo che lo circonda l'energia

$$E_m = \frac{\mu}{8\pi} \int_\tau \frac{e^2 v^2 \operatorname{sen}^2 \theta}{r^4} d\tau = \frac{\mu e^2 v^2}{8\pi} \int_\tau \frac{\operatorname{sen}^2 \theta}{r^4} d\tau ,$$

ove l' integrale andrà esteso a tutto lo spazio *non* occupato dall'elettrone, che viene supposto concentrato in una sfera di raggio a.

Ora immaginiamo lo spazio suddiviso in sfere concentriche a distanza dr l'una dall'altra (fig. 13). Sarà

$$d\tau = MN \times MP \times dr.$$

Ma

$$MN = O'M\, d\varphi =$$
$$= OM \operatorname{sen} \theta\, d\varphi = r \operatorname{sen} \theta\, d\varphi$$
$$MP = r\, d\theta .$$

Quindi

$$d\tau = r^2\, dr\, d\varphi \operatorname{sen} \theta\, d\theta$$

Fig. 13.

è l' elemento di volume $d\tau$, compreso fra due meridiani a distanza angolare $d\varphi$ e due paralleli a distanza $d\theta$ di due sfere consecutive separate da dr.

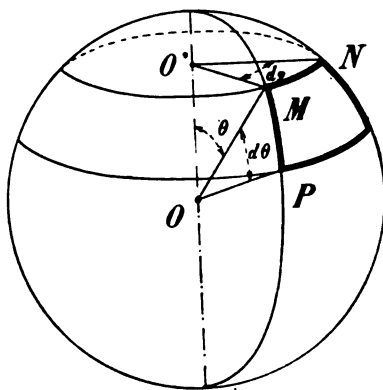
Allora

$$E_m = \frac{\mu e^2 v^2}{8\pi} \int_a^\infty \frac{dr}{r^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \operatorname{sen}^3 \theta\, d\theta .$$

Ora, essendo

$$\int_0^\pi \operatorname{sen}^3 \theta\, d\theta = \left[-\cos\theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right]_0^\pi = \frac{4}{3} ,$$

segue

$$E_m = \frac{\mu e^2 v^2}{8\pi} \frac{1}{a}\, 2\pi \frac{4}{3} = \frac{\mu e^2}{3a} \cdot v^2 .$$

Il coefficiente $\mu\, e^2/3\, a$ di v^2 ha le dimensioni di una *massa.* Infatti dalla legge del Coulomb

$$[e^2] = [F]\,[r^2] \text{ U. E. S.} = [F]\,[r^2] : [c^2] \text{ U. E. M.},$$

quindi

$$[e^2] = [m\, l\, t^{-2}]\,[l^2] : [l^2\, t^{-2}] = [m\, l]\,.$$

Da cui, essendo nelle U. E. M. μ un numero,

$$\left[\frac{\mu\, e^2}{3\, a}\right] = [m\, l] : [l] = [m]\,.$$

Allora possiamo dire che $E_m = \frac{\mu\, e^2}{3\, a} \cdot v^2$ ha la forma di un'energia cinetica, $\frac{1}{2}\, m_0\, v^2$, in cui la massa è

$$m_0 = \frac{2\, \mu\, e^2}{3\, a}\,.$$

Questa prende il nome di *massa elettromagnetica* (trasversale) dell'elettrone. Siccome essa è stata calcolata nell' ipotesi che la velocità di traslazione dell'elettrone sia piccola si dice massa elettromagnetica dell'elettrone *in riposo.*

Se $\mu = 1$ (aria o vuoto) e si introduce al posto di e e di m_0 i valori trovati, si ottiene per a

$$a = \frac{2}{3}\left(\frac{4{,}77 \times 10^{-10}}{3 \times 10^{10}}\right)^2 \cdot \frac{1}{9 \times 10^{-28}} = 1{,}9 \times 10^{-13} \text{ cm.}$$

L'elettrone è dunque concentrato in una sfera di raggio $1{,}9 \times 10^{-13}$ cm. Le dimensioni atomiche essendo di 10^{-8} cm., si vede che il raggio dell'elettrone è 10^{-5} volte più piccolo di quello dell'atomo materiale di cui è parte costituente.

Ritorniamo alla considerazione della massa elettronica.

Secondo la teoria di Lorentz-Einstein per velocità dell'elettrone prossime a quelle della luce o, per meglio dire, che non soddisfano alla limitazione imposta nel calcolo precedente, la massa dell'elettrone di velocità v è

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{9}$$

ove c è la velocità della luce; *la massa dell'elettrone cioè cambia con la sua velocità.*

La cosa è stata verificata per velocità elettroniche comprese fra $0,22 \times c$ e $0,49 \times c$ da Guye, Ratnowski e Lavanchy nel 1921.

Essi usarono nelle loro esperienze un tubo a raggi catodici tipo Braun (fig. 4). Per due velocità diverse v_1 e v_2 e quindi masse trasversali diverse m_1 e m_2 fecero in modo di ottenere in campo magnetico ed elettrico deviazioni eguali. Questo in campo magnetico avviene, come risulta dalla relazione (5), se:

$$\frac{H_1}{m_1 v_1} = \frac{H_2}{m_2 v_2}$$

e in campo elettrico se (form. (7))

$$\frac{E_1}{m_1 v_1^2} = \frac{E_2}{m_2 v_2^2}$$

Quindi eliminando dalle due relazioni scritte m_1/m_2 si ha:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{H_2}{H_1} \cdot \frac{E_1}{E_2},$$

mentre eliminando v_1/v_2 si ottiene

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{H_1^2}{H_2^2}$$

Una delle coppie di valori v ed m era quella per cui la massa si poteva considerare in riposo.

Riportando su un asse i rapporti m/m_0 e sull'altro i valori di v/c si ottengono i punti sperimentali della fig. 14, i quali si adattano molto bene alla curva teorica.

Fig. 14 - $\frac{m}{m_0}$ in funzione di $\frac{v}{c}$. I cerchietti indicano valori sperimentali. La linea continua corrisponde a quelli calcolati mediante la relazione (9) del testo.

Dalla curva stessa, oppure differenziando la (9), si ha

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{3}{2}} \frac{v}{c} \cdot \frac{\Delta v}{c};$$

si vede che per $\frac{\Delta v}{c} = 0{,}1$ quando $\frac{v}{c}$ è 0,1, l'aumento di m rispetto alla massa in riposo è dell' 1%, mentre quando $\frac{v}{c}$ è 0,7, $\frac{\Delta m}{m_0}$ raggiunge il 19 %.

Un elettrone veloce *pesa* in ogni modo più di uno lento.

7. – La relazione corretta fra tensione acceleratrice e velocità elettronica.

Se nella relazione (3) introduciamo per v valori prossimi alla velocità della luce, il potenziale che con essa si calcola resulta inferiore a quello che si misura direttamente agli estremi del tubo di scarica. Viceversa se per V si introducono valori dell'ordine di 100 kilovolt si perviene con la (3) a velocità elettroniche superiori alla velocità della luce.

La relazione (3) è dunque valida solo in prima approssimazione per valori della tensione e della velocità elettronica assai limitati.

Nel § 6 abbiamo visto che la massa elettronica varia con la velocità dell'elettrone in maniera corrispondente alla condizione imposta dalla meccanica relativistica. Bisogna quindi ricorrere una volta di più alle correzioni che la relatività ristretta ha eseguito delle formule della meccanica ordinaria per ottenere l'energia cinetica di elettroni accelerati da tensioni elevate e quindi in possesso di velocità prossime a quella della luce.

Nella relatività ristretta l'energia cinetica di una particella la cui massa in riposo è m_0 e la cui velocità è v ha la forma

$$m_0\, c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right).$$

Quindi potremo scrivere

$$eV = m_0\, c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right), \qquad (10)$$

o in prima approssimazione

$$eV = \frac{1}{2} m_0 v^2 \left(1 + \frac{3}{4} \frac{v^2}{c^2} + \ldots.\right). \qquad (10')$$

La Tabella I dà i valori della velocità elettronica calcolati con le espressioni (3) e (10′) e (10) fra uno e un milione di volt.

Si vede che fra 10^3 e 10^4 volt è necessario usare almeno la formula di correzione approssimata (10′). Per valori prossimi a 10^6 volt anche questa non basta più e conviene nel calcolo utilizzare la formula esatta (10).

TABELLA I.

Tensione in volt	Velocità in cm. sec.$^{-1}$			Errori	
	senza correzione	con correz. formula (10′)	con correz. formula (10)	form. (3)	form. (10′)
1	$5,94 \times 10^7$	$5,94 \times 10^7$	$5,94 \times 10^7$		
10	$1,90 \times 10^8$	$1,90 \times 10^8$	$1,90 \times 10^8$		
10^2	$5,94 \times 10^8$	$5,94 \times 10^8$	$5,94 \times 10^8$		
10^3	$1,90 \times 10^9$	$1,90 \times 10^9$	$1,90 \times 10^9$		
10^4	$5,94 \times 10^9$	$5,75 \times 10^9$	$5,70 \times 10^9$	4,2%	0,9%
10^5	$1,90 \times 10^{10}$	$1,68 \times 10^{10}$	$1,65 \times 10^{10}$	15,0%	1,8%
10^6	$5,94 \times 10^{10}$	$3,90 \times 10^{10}$	$2,82 \times 10^{10}$	110,0%	38,0%

8. – L'atmosfera elettronica dell'atomo.

I raggi catodici, le correnti termoioniche o fotoelettri che ci dicono che con opportuni procedimenti noi possiamo strappare all'atomo cariche negative di valore eguale a $4,770 \times 10^{-10}$ U. E. S., con una massa di 9×10^{-28} gr., variabile con la velocità. Il sistema atomico dopo esser stato privato di uno o più elettroni rimane carico d'elettricità positiva. D'altra parte gli elettroni possono talvolta aggregarsi a un sistema materiale fornendogli una carica negativa in eccesso.

Ioni positivi e ioni negativi si ottengono nei numerosi processi atti a disgregare la materia nelle sue parti. Ma nessuno di essi non è mai riuscito sin qui a liberare cariche positive provviste solo di una massa elettromagnetica come gli

elettroni. Le cariche positive sembrano fin qui parte integrante della massa ponderale che accompagnano sempre.

Questa con le sue cariche positive costituisce la parte sostanziale dell'atomo; intorno ad essa gravitano i soli elettroni.

L'analisi della struttura cristallina eseguita per mezzo dei raggi X (Cap. III, § 8) ha dimostrato che gli atomi (o gli ioni) che costituiscono l'edificio del cristallo stanno fra loro a distanze dell'ordine di 10^{-8} cm. Di quest'ordine è dunque il raggio della sfera che si può immaginare occupata da un atomo. Molti altri fenomeni hanno confermato questo dato numerico [1].

Nel capitolo successivo vedremo che invece il raggio della sfera in cui si può pensare concentrata la parte ponderale dell'atomo (*nucleo atomico*) è di 10^{-12} cm. per atomi pesanti, 10^{-13} per atomi leggeri.

L'enorme spazio compreso fra la superficie della piccola sfera ponderale e quella che limita l'atomo è occupato dagli elettroni ognuno dei quali ha un raggio di 2×10^{-13} cm.

Questi numeri non ci consentono nemmeno una rappresentazione schematica in iscala di un atomo pesante; perchè scegliendo per quest'ultimo il raggio di un metro dovremmo per nucleo ed elettroni usare decimi e centesimi di millimetro rispettivamente.

Gli elettroni dunque costituiscono un'atmosfera molto rarefatta intorno alla parte ponderale dell'atomo, anche quando questo conta 92 elettroni come l'uranio.

Il legame che trattiene gli elettroni di questa atmosfera è dato dalle forze centrali del nucleo positivo, le quali regolano gli eventuali movimenti degli elettroni e la distribuzione che essi assumono nella regione dello spazio messa a loro disposizione.

---

[1] Una relazione semplice che dà il diametro di un atomo o di uno ione è la

$$d = k \sqrt{\frac{M}{\varrho}} \qquad \begin{aligned} M &= \text{massa atomica} \\ \varrho &= \text{densità} \end{aligned}$$

ove k è un fattore che dipende dal modo come sono riuniti fra loro atomi o ioni.

Non ci occuperemo per ora dei moti elettronici intorno al nucleo, avvertiamo piuttosto che l'atmosfera elettronica non ha densità uniforme.

Con l'osservazione dell'intensità dei raggi X riflessi da cristalli è stata verificata una formula elaborata dalla meccanica ondulatoria per rappresentare la distribuzione degli elettroni fra nucleo e superficie esterna della sfera atomica. Da essa resulta che gli elettroni atomici si aggruppano a distanze determinate dal centro del nucleo. La densità dell'atmosfera elettronica ha dunque a partire dal centro dell'atomo massimi e minimi successivi.

Fig. 15 - Distribuzione elettronica negli ioni Na^+ e K^+ in funzione della distanza dal nucleo (misurata in A) secondo James e Hartree, e James e Brindley.

La fig. 15 rappresenta l'andamento della densità elettronica per l'ione del sodio e per quello del potassio. Si vede che gli elettroni di Na^+ si dividono in due gruppi di cui uno è alla distanza di 0.07×10^{-8} cm. dal nucleo e l'altro alla distanza di 0.41×10^{-8} cm.; invece quelli K^+ costituiscono tre gruppi alle distanze di 0,06, 0,17 e $0,62 \times 10^{-8}$ cm. rispettivamente.

Questo fa prevedere che anche la distribuzione energetica non sarà la stessa per i gruppi di elettroni che compongono l'atmosfera atomica.

Ricercare e descrivere come le cariche elettriche negative siano distribuite nell'atomo e quali funzioni vi esercitino è appunto lo scopo che ci proponiamo nella compilazione del presente libro.

Al necessario conteggio delle cariche elettriche dell'atomo cui è dedicato il paragrafo seguente e in sostanza il capitolo sul nucleo atomico (Cap. II), seguirà perciò l'espo-

sizione del principio generale su cui si impernia ormai qualunque trattazione che riguarda le proprietà atomiche, cioè quello della costituzione quantistica dell'energia radiante (Cap. III).

9. – Il conteggio delle cariche negative esterne dell'atomo col metodo della diffusione dei raggi X.

Dall'elettrolisi stessa ricaviamo che un atomo contiene più di un elettrone. Questo fenomeno non fornisce però il numero totale degli elettroni atomici. Il loro conteggio è stato eseguito da C. Barkla intorno al 1905 studiando la diffusione dei raggi X nella materia. Da esso resulta che *il numero di elettroni dell'atmosfera elettronica dell'atomo è uguale al numero d'ordine dell'elemento considerato nella tavola periodica del Mendeleieff* (Tab. II).

La luce quando penetra in un mezzo torbido, come ad esempio acqua di Colonia in soluzione acquosa, subisce diffusione. Essa subisce diffusione, per quanto in grado meno forte, anche quando colpisce molecole di un liquido o di un gas. La teoria della diffusione luminosa è stata elaborata sulla base dell'elettrodinamica classica e lo studio della diffusione è stato utile per la determinazione del numero di particelle contenute in 1 cm³. di gas. Dalla teoria e dall'esperienza risulta inoltre che quanto più piccole sono le particelle diffondenti, tanto più facilmente viene diffusa luce di lunghezza d'onda breve. Un'osservazione comune ci può dare un' idea di questo fatto. Il fumo della sigaretta che esce dalla bocca appare bianco, quello che emana dall'estremo della sigaretta in confronto al primo appare azzurro. In effetto il fumo che esce dalla bocca è vapor d'acqua condensatosi sui centri carichi trasportati dal fumo della sigaretta e perciò è costituito da granuli diffondenti più grossi di quelli propri del fumo ordinario. La luce diffusa da questo è quindi più ricca di radiazioni azzurre che non l'altra. In questo modo si spiega anche la colorazione azzurra del cielo, dove i centri diffondenti sono le molecole stesse dei gas atmosferici.

I raggi X hanno in media lunghezza d'onda mille volte più piccola di quella della luce ultravioletta. Molecole o atomi sono già centri di diffusione troppo grandi pei raggi X. Cioè dovremo cercare i centri di diffusione più adatti ai raggi X nelle stesse parti costituenti dell'atomo: gli elettroni e il nucleo.

Ora il processo di diffusione è concepito come un'emissione di onde elettromagnetiche secondarie di frequenza eguale a quella della radiazione incidente, finchè si suppone che il centro diffusore abbia una frequenza propria trascurabile di fronte alla frequenza della radiazione incidente.

In quest'ipotesi il nucleo atomico per la sua grande massa compirà oscillazioni forzate di ampiezza molto piccola in confronto dell'ampiezza delle vibrazioni che, sotto la medesima azione eccitatrice, eseguisce un elettrone.

I soli elettroni debbono quindi essere considerati per calcolare l'energia di un fascio di raggi X diffusa da uno strato materiale solido, liquido o gassoso.

Con procedimento di calcolo analogo a quello seguito da Lord Rayleigh per ottenere l'ammontare d'energia diffusa da molecole, si deduce che un solo elettrone diffonde un'energia

$$s = \frac{8\pi}{3} \cdot I_0 \cdot \frac{e^4}{m_0^2 c^4}, \tag{11}$$

ove I_0 è l'intensità del fascio di raggi X incidenti, e, m_0 sono carica e massa dell'elettrone e c è la velocità della luce.

Se lo strato materiale attraversato dal fascio di raggi X è di spessore z e contiene n elettroni per cm^3., l'energia diffusa sarà per ogni cm^2. della superficie colpita

$$S = s \cdot z \cdot n .$$

E il *coefficiente di diffusione*, cioè la frazione dell'energia incidente supposta di intensità unitaria diffusa nell'unità di spessore dello strato attraversato, sarà

$$\sigma = \frac{S}{I_0 z} = \frac{s n}{I_0} = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^4}{m_0^2 c^4} \cdot n . \tag{12}$$

Se dividiamo per ϱ, densità del materiale diffusore, i due membri della relazione precedente, troviamo

$$\frac{\sigma}{\varrho} = \frac{8\,\pi}{3} \cdot \frac{e^4}{m_0{}^2\, c^4} \cdot \frac{n}{\varrho} = \frac{8\,\pi}{3} \cdot \frac{e^4}{m_0{}^2\, c^4} \cdot n' ,$$

che è il coefficiente di diffusione per unità di massa (cioè per 1 gr.); n' rappresenta allora il numero di elettroni contenuti in un grammo della sostanza.

Ora poniamo A eguale al peso atomico della sostanza diffondente: sappiamo che in un grammo-atomo sono contenuti $6{,}06 \times 10^{23}$ atomi, quindi il numero di atomi di un grammo sarà $\frac{6{,}06 \times 10^{23}}{A}$. E, se n'' è il numero di elettroni di *un solo atomo*, avremo

$$n' = \frac{n}{\varrho} = n'' \frac{6{,}06 \times 10^{23}}{A} .$$

In definitiva

$$\frac{\sigma}{\varrho} = \frac{8\,\pi}{3} \frac{e^4}{m_0{}^2\, c^4} \frac{6{,}06 \times 10^{23}}{A} n'' .$$

Questa relazione ci permette di calcolare n'' quando siano noti σ/ϱ ed A.

Se poniamo $e = 4{,}77 \times 10^{-10}$ U. E. S., $m_0 = 9 \times 10^{-28}$ gr., $c = 3 \times 10^{10}$ cm. sec^{-1}, il coefficiente della relazione precedente resulta eguale a 0,4, quindi

$$\frac{\sigma}{\varrho} = \frac{0{,}4\; n''}{A} \quad ; \quad n'' = \frac{\sigma}{\varrho} \frac{A}{0{,}4} .$$

Naturalmente l'esperienza deve essere eseguita in condizioni tali che le ipotesi della teoria siano soddisfatte. E questo si otterrà con radiazioni di lunghezza d'onda media e diffusori di peso atomico molto basso.

Così ad es. con diamante, per la lunghezza d'onda 0,1 A del molibdeno, si trova $\sigma/\varrho = 0{,}200$, quindi $n'' = \frac{0{,}2}{0{,}4} 12 = 6$ (12 è il peso atomico del carbonio). Il numero di elettroni di un atomo di carbonio è dunque 6.

Il coefficiente di diffusione di un grammo di litio è eguale a 0,17 circa per la medesima lunghezza d'onda, e il peso atomico del litio è 7. Quindi $n'' = \frac{0,17 \times 7}{0,4} \sim 3$.

Ora il numero d'ordine di carbonio e litio nella tavola del Mendeleieff è rispettivamente 6 e 3. Possiamo quindi concludere che il numero di elettroni dell'atomo coincide col numero d'ordine dell'elemento nella tavola periodica (*numero atomico*).

Con lunghezze d'onda superiori e pesi atomici del materiale diffusore più elevati, il risultato è meno preciso. Questo naturalmente dipende dal fatto che le ipotesi su cui si fonda il calcolo esposto non hanno più validità sufficiente presso elementi pesanti.

La conferma del risultato ottenuto dal Barkla con gli elementi più leggeri della tavola periodica si avrà nel campo degli elementi più pesanti dal conteggio delle cariche positive nucleari, di cui parleremo nel capitolo successivo.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

R. A. MILLIKAN: *The Electron*, Chicago, 1917.

W. GERLACH: *Elektronen*, « Geiger u. Scheel, Hand. d. Phys. », Bd XXII, p. I.

A. H. COMPTON: *X Rays and Electrons*, London, 1926.

A. BRICOUT: *Ondes et Electrons*, Paris, 1929.

R. W. JAMES, D. R. HARTREE: *An Investigation into the Existence of Zero-Point Energy in the Rock-Salt Lattice by an X-Rays Diffraction Method.* Proc. Roy. Soc. London, 118, p. 334, 1928.

R. W. JAMES, G. W. BRINDLEY: *A quantitative Study of the Reflection of X-Rays by Sylvine.* Proc. Roy. Soc. London, 121, p. 155, 1928.

TABELLA II.

SISTEMA PERIODICO degli ELEMENTI

	I	II	III	IV	V	VI	VII	O
1	1 H 1.008							2 He 3.99
2	3 Li 6.94	4 Be 9.02	5 B 10.82	6 C 12.00	7 N 14.008	8 O 16.000	9 F 19.00	10 Ne 20.183
3	11 Na 23	12 Mg 24.32	13 Al 26.97	14 Si 28.06	15 P 31.02	16 S 32.06	17 Cl 35.46	18 Ar 39.944

	I'	II'	III'	IV'	V'	VI'	VII'	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	O
4	19 K 39.10	20 Ca 40.07	21 Sc 45.10	22 Ti 47.9	23 V 50.95	24 Cr 52.01	25 Mn 54.93	26 Fe 55.84	27 Co 58.94	28 Ni 58.69	29 Cu 63.57	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.60	33 As 74.93	34 Se 79.2	35 Br 79.92	36 Kr 82.90
5	37 Rb 85.44	38 Sr 87.63	39 Y 88.92	40 Zr 91.22	41 Nb 93.3	42 Mo 96.0	43 Ma	44 Ru 101.7	45 Rh 102.9	46 Pd 106.7	47 Ag 107.88	48 Cd 112.41	49 In 114.8	50 Sn 118.70	51 Sb 121.76	52 Te 127.5	53 J 126.932	54 X 130.2
6	55 Cs 132.81	56 Ba 137.36	Terre Rare	72 Hf 178.6	73 Ta 181.4	74 W 184.0	75 Re 186.31	76 Os 190.8	77 Ir 193.1	78 Pt 195.2	79 Au 197.2	80 Hg 200.6	81 Tl 204.39	82 Pb 207.22	83 Bi 209.0	84 Po 210	85	86 Em 222 —
7	87	88 Ra 225.97	89 Ac	90 Th 232.12	91 Pa	92 Ur 238.14												

57 La 138.9	58 Ce 140.13	59 Pr 140.9	60 Nd 144.3	61 Fr	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 159.2	66 Dy 162.5	67 Ho 163.5	68 Er 167.6	69 Tu 169.4	70 Yb 173.5	71 Lu 175.0

CAPITOLO II.

IL NUCLEO ATOMICO

a) La carica nucleare.

1. – Cenno ai fenomeni radiattivi.

Esistono alla fine della tavola periodica molti elementi che godono di una particolare proprietà. Essi quando vengono posti di fronte a un elettroscopio carico ne determinano la scarica; questo avviene anche quando sono legati in composto chimico.

Introduciamo un sale di uno di tali elementi, ad esempio del primo che sia stato scoperto, il *radio*, fra i poli di un elettromagnete eccitato. Si vede allora che un elettroscopio

1⁰) nella posizione I della fig. 16 si scarica qualunque sia la carica che esso porta.

2⁰) nella posizione II si scarica solo se è carico di elettricità negativa.

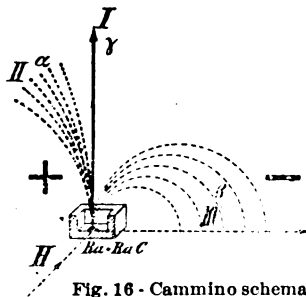



Fig. 16 - Cammino schematico dei raggi provenienti da *Ra* + *RaC* nel campo magnetico, *H* (polo nord al di sopra del piano del foglio).

3°) nella posizione III si scarica solo se è carico di elettricità positiva.

Le posizioni II e III dipendono dall' intensità del campo magnetico.

La stessa cosa avverrebbe se il sale di radio fosse introdotto in un campo elettrico intenso. Si può anzi precisare che la scarica dell'elettroscopio positivo avviene dalla parte dove si trova l'elettrodo positivo del campo. Analogamente nel caso del campo magnetico la scarica dell'elettroscopio positivo avviene dalla parte dove dovrebbe essere deviata dal campo una corrente elettrica costituita di cariche negative. I fatti descritti portano a stabilire *che gli elementi di cui parliamo*, detti *elementi radiattivi*, *emettono spontaneamente particelle cariche di elettricità negativa e particelle cariche di elettricità positiva.*

La radiazione, che si rivela lungo l'asse di simmetria trasversale dei campi elettrico o magnetico (fig. 16, pos. I) ha proprietà analoghe a quelle dei raggi X, per quanto sia più penetrante di quelli che la tecnica di queste radiazioni è capace di produrre artificialmente. Essa è cioè di natura elettromagnetica come la luce. Agisce sull'elettroscopio perchè ionizza energicamente l'aria e il metallo che investe.

Un'analisi chimica accurata rivela che col radio sono sempre presenti altri elementi. Per questo il radio emette insieme particelle positive e negative. In generale però ogni elemento radiattivo emette o solo le une o solo le altre. La radiazione di natura elettromagnetica accompagna quasi sempre l'emissione corpuscolare; quando pare assente, si ha ragione di ritenere che è molto debole oppure che ha subìto assorbimento selettivo da parte del materiale che l'ha emessa.

Le particelle positive e negative che vengono espulse dalle sostanze di cui parliamo, non sono identiche fra loro, nemmeno se si fa astrazione dal segno.

Dalla deviazione che esse subiscono in campo elettrico e in campo magnetico (Cap. I, § 5) si deduce che le particelle positive sono costituite di un atomo di peso uguale a quello dell' *elio*, portante due cariche positive elementari

($2e = 2 \times 4,77 \times 10^{-10}$ U. E. S.). Ad esse si dà il nome convenzionale di *particelle* α e al loro complesso di *raggi* α.

Con lo stesso metodo si riconosce invece che le particelle negative posseggono una massa 1848 volte più piccola di quella dell' idrogeno e una carica negativa elementare di $4,77 \times 10^{-10}$ U. E. S., cioè sono simili a particelle catodiche. Esse prendono il nome di *particelle* o *raggi* β. Le radiazioni elettromagnetiche, che accompagnano le due emissioni corpuscolari sono indicate col nome di *raggi* γ.

La perdita spontanea di particelle α o β determina un'alterazione profonda dell'atomo che l'ha subìta. In ambedue i casi questo si deduce dal fatto che, se anche si parte da un elemento radiattivo puro, dopo un certo tempo lo si trova accompagnato da un elemento, le cui proprietà chimiche sono profondamente diverse da quelle dell'elemento originale.

Ad esempio, in un ambiente ove sia del cloruro di radio solido o in soluzione acquosa, si va accumulando col tempo, oltre l' elio dovuto alle particelle α emesse dal radio, un gas semplice monoatomico, il cui peso è di 4 unità circa inferiore a quello del radio (222 invece di 226). Ora, poichè il radio puro emette particelle α a peso atomico 4, è naturale concludere che un atomo del gas a peso 222 provenga precisamente da un atomo di radio che ha espulso una particella α.

La verifica di quest' ipotesi si può eseguire in maniera accurata misurando la quantità di sostanza nuova che si è formata in un tempo determinato. Si trova così che la reazione radiattiva è una reazione monomolecolare [1]; tale cioè che a ogni atomo dell'elemento generatore corrisponde un solo atomo dell'elemento prodotto. Si può anche, contando il numero delle particelle emesse, verificare che esse corrispondono precisamente al numero di atomi perduti dalla sostanza generatrice e a quelli acquistati dalla sostanza accumulatasi.

---

[1] L'andamento di una reazione monomolecolare è dato dalle relazioni seguenti. Sia N il numero degli atomi presenti e λ la frazione di

Si sono messe in evidenza nel campo degli elementi radiattivi tre sequenze di elementi connessi da legame generativo. Esse costituiscono le cosidette *famiglie radiattive*, i cui capostipiti sono: *Uranio* (da cui deriva il radio) *Attinio*, e *Torio*. Riportiamo nella Tabella III la successione degli elementi delle tre famiglie radiattive.

2. – Le cariche interne dell'atomo.

L'analisi chimico-fisica dei prodotti di trasformazione ha messo in evidenza la seguente legge delle trasformazioni radiattive, detta *legge degli spostamenti*:

a) dopo una trasformazione tipo α si ottiene un elemento che nella tavola periodica occupa la casella che precede di due posti quella in cui sta la sostanza generatrice.

b) al prodotto di una trasformazione tipo β spetta la casella che segue quella dell'elemento generatore.

---

essi che si trasforma nel tempo uno. Se indichiamo con dN il numero di atomi trasformati nell' intervallo di tempo dt, sarà

$$dN = -\lambda N \cdot dt\,,$$

ossia

$$\frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt\,,$$

che, integrata fra l'istante iniziale $t = 0$ in cui sono presenti N_0 atomi e l' istante t in cui sono presenti N atomi, dà

$$\log \frac{N}{N_0} = -\lambda t\,.$$

Quindi passando dal logaritmo al numero

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}\,.$$

Questa relazione rappresenta il numero di atomi presenti al tempo t. Quelli che si sono trasformati saranno invece dati da

$$N' = N_0\,(1 - e^{-\lambda t})\,.$$

L'analisi delle trasformazioni radiattive è più complicata di quanto non appaia dal ragionamento semplice esposto, perchè ogni prodotto di trasformazione è a sua volta suscettibile di ulteriore trasformazione. Sono quindi sempre presenti più di due sostanze radiattive.

TABELLA III.

Diagramma delle tre famiglie radiattive. Le freccie verticali indicano trasformazioni con emissione di particelle α, quelle inclinate trasformazioni con emissione di particelle β. Elementi della stessa orizzontale sono isotopici fra loro.

Z	Omologo Chimico	Famiglia del radio	Famiglia dell'attinio	Famiglia del torio
92	U	? UI (238,18) UII	?	
91	Ta	UZ UX$_2$	Pa (231)	
90	Th	UX (234) Io (230)	UY RdAc	Th 232,12 Rd Th
89	La		Ac (227)	MsTh$_2$
88	Ba	Ra 225,97	Ac X (223)	MsTh (228) Th X (224)
87	—			
86	Xe	Rn (222)	An (219)	Tn (220)
85	—			
84	Te	RaA (218) RaC' RaF	Ac A (215) Ac C'	Th A (216) Th C'
83	Bi	RaC RaE	Ac C	Th C
82	Pb	RaB (214) RaD (210) RaG 206,05	Ac B (211) Ac D (207)	Th B (212) Th D 207,77
81	Tl	RaC'' (210)	Ac C'' (207)	Th C'' (208)

Se cioè Z è il numero d'ordine dell'elemento generatore nella tavola del Mendelejeff, il numero d'ordine dell'elemento generato è presso le trasformazioni tipo α, $Z - 2$, presso le trasformazioni tipo β, $Z + 1$.

Nel caso delle trasformazioni α si ha perdita evidente di peso molecolare. Finchè dunque col Mendelejeff si ammette che il peso molecolare sia il parametro di cui sono funzione le proprietà chimiche degli atomi, appare perfettamente giustificato il cambiamento di proprietà chimiche conseguente a una trasformazione tipo α. Appare pure naturale, dato il segno della carica elettrica trasportata dal materiale emesso, che queste masse e queste cariche appartengano a una regione atomica diversa da quella a cui appartengono gli elettroni messi in evidenza nelle reazioni fisico-chimiche della materia. Queste infatti fin qui hanno dimostrato la capacità di liberare dall'atomo solo cariche negative, impegnando energie relativamente piccole di fronte a quelle di cui sono dotati i raggi α alla loro partenza dalla materia.

Per analogia dobbiamo ammettere che anche le particelle β espulse durante alcune trasformazioni radiattive provengano dalla stessa regione atomica in cui sono concentrate la materia e le cariche positive. Anche la loro emissione infatti dà luogo a un cambiamento di proprietà chimiche dell'atomo.

Possiamo anche dimostrare che le perdite spontanee di raggi α e β hanno a comune un'altra proprietà e cioè quella di provocare un'ulteriore e peculiare variazione di massa, valutabile per quanto piccola.

Nella relatività ristretta viene stabilito un principio di equivalenza fra massa ed energia il quale dice che la massa dei corpi varia con l'energia in essi racchiusa e precisamente aumenta o diminuisce di

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2},$$

se ad essi si comunica o si sottrae l'energia addizionale ΔE.

Quando un grammo-atomo di particelle α (o β) abbandona con velocità v la sostanza radiattiva, si libera una

energia cinetica $\frac{1}{2}mv^2$. Intanto l'atomo radiattivo rimbalza con l'energia $\frac{1}{2}mv^2\frac{a}{A}$, ove A è il peso atomico della sostanza emettente ed a quello della particella emessa.

L'energia cinetica totale liberata in una trasformazione α (o β) per ogni grammo-atomo è quindi

$$\Delta E = \frac{1}{2}mv^2\left(1+\frac{a}{A}\right)\text{ erg}$$

e la corrispondente variazione di massa

$$\Delta m = \frac{1}{2}m\frac{v^2}{c^2}\left(1+\frac{a}{A}\right)\text{ gr}.$$

Quando una particella α abbandona un atomo radiattivo, alla diminuzione del peso atomico di circa 4 unità, si aggiunge perciò la diminuzione di una quantità dell'ordine di 10^{-3} unità di peso atomico.

Così l'emissione di una particella β determina una variazione di peso dell'ordine di 10^{-4} unità, oltre quella inerente alla perdita della massa elettronica (5×10^{-4} unità).

Presso le trasformazioni β la diminuzione relativistica di peso atomico è in media solo dieci volte più piccola di quella che si ha presso le trasformazioni α a causa della velocità maggiore con cui le particelle β partono dall'atomo.

Queste variazioni di peso non sono sensibili fra due elementi successivi, ma si possono mettere in evidenza confrontando i valori sperimentali e teorici dei pesi atomici appartenenti a elementi molto lontani di una medesima famiglia radiattiva. Prendiamo a considerare ad esempio la serie dell'uranio. In essa si verificano le trasformazioni e le variazioni di peso atomico calcolate in base alla formula superiore, ed elencate nella Tabella IV.

Dall'uranio al piombo si hanno cioè: 8 trasformazioni α che danno da sole una diminuzione di peso di $8 \times 3{,}994 =$ $= 31{,}952$ e 6 trasformazioni β che producono una perdita

TABELLA IV.

Elemento	Tipo della trasformazione	v	Δm
U I 238,18	α	$1{,}40 \times 10^9$	0,0044
UX_1	β	$1{,}61 \times 10^{10}$	0,0001
UX	β	$2{,}67 \times 10^{10}$	0,0002
U II 234	α	$1{,}47 \times 10^9$	0,0048
Io 230	α	$1{,}48 \times 10^9$	0,0049
Ra 226	α	$1{,}51 \times 10^9$	0,0052
EmRa 222	α	$1{,}61 \times 10^9$	0,0059
RaA 218	α	$1{,}69 \times 10^9$	0,0065
RaB	β	$1{,}65 \times 10^{10}$	0,0001
RaC 214	α	$1{,}61 \times 10^9$	0,0059
RaC″	β	$2{,}05 \times 10^{10}$	0,0002
RaD	β	$1{,}1 \times 10^{10}$	0,00004
RaE	β	$2{,}3 \times 10^{10}$	0,0002
RaF 210	α	$1{,}59 \times 10^9$	0,0057
			0,04414

di massa di 0,003 unità. Coll'aggiunta della somma delle variazioni di peso inerenti all'energia perduta nelle trasformazioni tipo α e β da uranio a piombo, pari a 0,044, si ha una diminuzione totale di 31,999 unità.

Il peso atomico dell'uranio, misurato da O. Hönigschmid sta fra 238,08 e 238,18. Quindi dal calcolo risulta per il peso atomico del piombo 238,13 — 31,999 = 206,13.

Le determinazioni dirette del peso atomico del piombo ricavato da miniere contenenti materiale radiattivo forniscono valori che oscillano fra 206,02 e 206,34. L'accordo fra il calcolo e l'esperienza è dunque soddisfacente.

L'estrazione di una carica elettrica negativa dall'atomo con processo artificiale non può dar luogo a variazione di massa atomica. In questo caso infatti si sottrae una massa elettronica all'atomo, ma l'atomo è compensato da un rifornimento energetico proveniente dall'esterno.

L' insieme di queste considerazioni ci convince *che le cariche elettriche positive e negative manifestantisi nei fenomeni radiattivi hanno nell'atomo sede e funzioni diverse da quelle delle cariche elettriche che vengono poste in evidenza nei processi fisico-chimici ordinari.*

Chiameremo *nucleo atomico* la sede delle cariche elettriche e delle masse che costituiscono la parte ponderale dell'atomo. Sembra anche naturale supporre che il nucleo atomico costituisca la parte più *interna* di esso, perchè è la più difficilmente aggredibile. Infatti nessun procedimento fisico è stato fin qui capace di modificare il meccanismo spontaneo della radiattività.

3. – Gli isotopi radiattivi.

Il nucleo atomico contiene allora un numero x di cariche positive appoggiate a una massa ponderale e un numero y di cariche negative elementari. L' insieme delle une e delle altre dà un sistema non neutro, ma carico positivamente. Esso viene neutralizzato dalle cariche negative dell'atmosfera elettronica esterna. Infatti la materia nello stato normale, cioè non investita da radiazioni, non assoggettata a particolari azioni termiche ed elettriche, nè impegnata in reazioni chimiche ecc., appare sempre neutra.

Possiamo quindi scrivere che la carica nucleare positiva è l'eccesso dell'ammontare delle cariche positive x su quello delle cariche negative y

$$\overset{+}{e}\,x + \overset{-}{e}\,y = n\,\overset{+}{e}\,.$$

È evidente che il numero delle cariche negative esterne al nucleo è pure uguale a n presso l'atomo neutro.

Ci proponiamo ora di determinare il valore di n in modo diverso da quello seguito nel I Capitolo (§ 9).

Premettiamo alla descrizione delle esperienze che hanno permesso di valutare n, una nozione che guida ad intuire il suo significato.

Riferiamoci alla legge degli spostamenti radiattivi già esposta. Dopo una trasformazione α e due β si ottiene un elemento le cui proprietà chimiche coincidono con quelle dell'elemento di partenza, ma il cui peso atomico è di quattro unità inferiore.

Questo nuovo elemento pur avendo peso differente, occupa nella tavola periodica la medesima casella dell'elemento da cui proviene. L'elemento che gode di questa proprietà si chiama *isotopo* del precedente. La successione di due trasformazioni β dopo una α è assai frequente in una famiglia di elementi radiattivi, come si può verificare esaminando la Tab. III.

Quindi nella stessa famiglia si hanno già molti isotopi. Ma non tutti gli isotopi provengono dalla applicazione della legge degli spostamenti radiattivi. Anche elementi di diverse famiglie possono essere isotopi fra loro.

Le emanazioni di attinio (218,5), di torio (220,4) e di radio (222,5) hanno tutte e tre il carattere di gas nobile; hanno cioè valenza nulla e sono omologhe di elio, argon, kripton, xenon. Esse però non rappresentano come questi gas, l' inizio di periodi successivi del sistema periodico, ma inevitabilmente sono da disporre tutti nella stessa casella al principio del medesimo periodo. Le tre emanazioni radiattive sono cioè *isotope* fra loro.

Dalla Tabella III si vede quali e quanti siano gli isotopi della regione della tavola periodica dove sono riuniti gli elementi radiattivi.

L' isotopia ha infatti permesso di inserire in poche caselle del sistema del Mendelejeff circa una quarantina di elementi. E nella stessa casella stanno molti elementi a diverso peso atomico.

Il peso atomico non è dunque il parametro che identifica le proprietà chimico-fisiche degli elementi, come aveva supposto il Mendelejeff nella sua prima classificazione degli elementi.

Già prima dell'introduzione del concetto d'isotopia l'osservazione di varie anomalie che si presentano nel sistema periodico (Tab. II) poteva suggerire qualche sospetto in proposito. Pel peso atomico il cobalto (58,94) e il nickel (58,69) dovrebbero stare in ordine inverso a quello indicato dalle loro proprietà chimiche. L'argon a peso 39,9 dovrebbe seguire, non precedere il potassio a peso 39,1. L'iodio a peso 126,93 dovrebbe pure stare prima del tellurio a peso 127,5.

In effetto le anomalie riscontrate nella successione degli elementi ordinati per peso atomico non dipendono da errori nelle determinazioni del peso stesso, ma hanno origine più profonda, come resulta dal significato fisico del numero n.

4. – Il conteggio delle cariche positive nucleari col metodo della diffusione delle particelle α nella materia.

È molto conosciuto un piccolo apparecchio che porta il nome di *spintariscopio del Crookes*. Esso consiste di uno schermo di platinocianuro di bario o solfuro di zinco davanti al quale sta una frecciolina metallica spalmata dalla parte rivolta verso lo schermo di un preparato radiattivo che emette raggi α (fig. 17). Una lente a corto fuoco è puntata sullo schermo e, se si fa l'osservazione al buio, si vede su questo avvenire una successione di *scintillazioni* puntiformi e brillantissime. Esse sono dovute al bombardamento della sostanza fosforescente da parte delle particelle α emesse dal preparato.

Fig. 17.

Il metodo delle scintillazioni è utile per rivelare il comportamento delle particelle α che hanno traversato uno strato materiale.

Se di fronte a un radiatore di soli raggi α (RaC ad es.), nel vuoto, si pone una fenditura e poi uno schermo di solfuro di zinco, si può osservare sopra di esso con un microscopio una certa distribuzione del nu-

mero di scintillazioni prodotte dalle particelle α che, attraverso alla fenditura, arrivano sullo schermo (fig. 18, curva A). Una distribuzione delle scintillazioni diversa e corrispondente alle curve B e C, si ottiene quando fra la fenditura e lo schermo fluorescente è introdotta una foglia (d'oro per es.) con un determinato spessore o con uno spessore doppio (fig. 18 curve B e C rispettivamente).

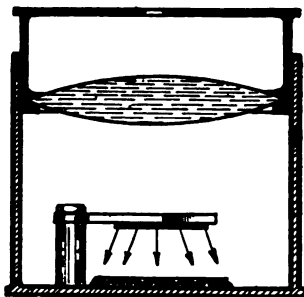
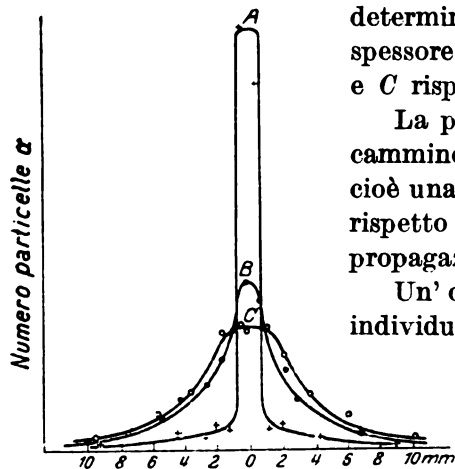



Fig. 18 - Numero delle scintillazioni prodotte da particelle α, in funzione della distanza dall'asse dell'emissione. Curva A, senza foglia diffondente. Curva B, con una foglia d'oro. Curva C, con due foglie d'oro.

La presenza di un ostacolo sul cammino dei raggi α determina cioè una diffusione laterale di essi rispetto alla direzione primitiva di propagazione.

Un' osservazione, diremo così, individuale del fenomeno e il suggerimento del meccanismo che lo determina può ottenersi con un metodo di ricerca ideato da C. T. R. Wilson nel 1912. Questo metodo è fondato sulla proprietà che ha il vapor d'acqua di condensarsi sui centri carichi che si trovano nell'ambiente in cui si producono condizioni adatte alla sua condensazione (brusca variazione di tensione). La cosa può mettersi direttamente in evidenza con una facile prova sperimentale. Se si fa bruciare un fiammifero in un pallone o sotto una campana da vuoto e poi in essi si abbassa la pressione con una comune pompa, al primo colpo di stantuffo si forma una nebbia fitta, che va rapidamente dissolvendosi man mano che la vuotatura procede.

Ora le particelle α che percorrono un gas lo dissociano in particelle positive ed elettroni. Su questi ultimi in particolare si condensa il vapor d'acqua. Poichè, data la rapidità delle operazioni, i centri carichi non hanno tempo di diffondersi nell'ambiente circostante, ma rimangono anzi localizzati lungo la traiettoria della particella α che li ha prodotti,

così noi avremo modo d'osservare queste traiettorie, come filacce di nebbia sottili e perfettamente definite.

Il dispositivo ideato dal Wilson è rappresentato nella fig. 19.

La parte *ABCD* è una campana di vetro che aderisce al cilindro metallico *HG*, appoggiato su un piatto contenente acqua in modo da fare anche tenuta di pressione.

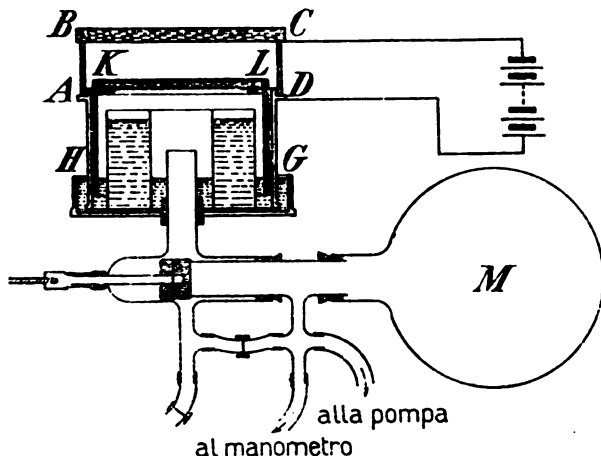



Fig. 19 - Dispositivo del Wilson per la formazione delle traiettorie di nebbia (la descrizione è nel testo).

Dentro a questo cilindro scorre un altro cilindro aperto in basso e di cui il coperchio stagno *KL* è ricoperto superiormente di gelatina contenente inchiostro di china e un po' di solfato di rame. Gelatina trasparente con una traccia di solfato di rame è pure spalmata sotto il vetro *BC* che copre la campanina di vetro. L'annerimento della superficie *KL* è fatto allo scopo di ottenere un fondo scuro per l'osservazione della nebbia attraverso *BC*. Il solfato di rame dei due strati gelatinosi opposti serve per renderli conduttori. Si può stabilire allora fra di essi una differenza di potenziale sufficiente a portar via dall'ambiente le cariche elettriche che possono esservi diffuse prima che entri in azione il preparato radiattivo. Questo può essere posto in un punto qualunque della camera di vetro; in generale viene fissato alla sua parete laterale. Lo spazio che è al disotto del pistone *KL*,

per mezzo di una valvola, è messo in comunicazione con un grosso serbatoio M in cui si può comprimere l'aria o fare il vuoto. Con una compressione il pistone viene alzato fino a ridurre il volume della camera $ABCD$. Poi per aspirazione il pistone viene bruscamente abbassato. Allora, se l'ambiente è libero da cariche che non siano quelle disposte lungo la traiettoria di una particella α emessa dal preparato radiattivo e se la camera $ABCD$ è fortemente illuminata attraverso la parete cilindrica trasparente, guardando dall'alto in basso (attraverso BC) si vedono le traiettorie delle particelle α come raggi di nebbia partenti dal preparato (Tav. I, nn. 3, 4) (1).

Si può ottenere la fotografia di questi raggi di nebbia, e in generale è ormai invalso l'uso di prenderne l' immagine stereoscopica (Tav. I, nn. 3, 4). In questo modo si riesce comodamente, non solo a studiare le proiezioni delle traiettorie in un piano orizzontale, ma altresì a vederne il loro sviluppo e la distribuzione nello spazio.

In queste traiettorie si nota spesso un particolare interessante: esse sono in generale prossimamente rettilinee, ma non sempre cessano in modo brusco. Esse presentano allora all'estremo una forte deviazione (Tav. I, n. 2). Questo si giustifica pensando che la particella nel punto di deviazione abbia incontrato una molecola gassosa e su questa si sia riflessa seguendo le note leggi che regolano l' urto fra due corpi.

All' insieme di queste riflessioni, non sempre così rilevanti come si notano nelle fotografie del Wilson, è dovuta la dispersione delle particelle α che hanno traversato uno strato materiale, e che danno luogo alle curve B e C della fig. 18.

Il calcolo della deviazione che subiscono le particelle α quando incontrano un atomo materiale si fa tenendo pre-

---

(1) La loro lunghezza S è una funzione della velocità della particella, che può esprimersi così

$$S = a\,(v_0^4 - v_s^4) \qquad a = \text{cost.}$$

se v_0 e v_s sono velocità iniziale e finale; a dipende dal mezzo in cui la particella si move, dalla sua massa e dalla sua carica.

senti i resultati sperimentali relativi alla struttura atomica. Gli elettroni che circondano il nucleo formano un'atmosfera relativamente poco densa; d'altra parte la loro massa è così piccola che anche una collisione diretta fra una particella α e un elettrone non può produrre una forte deviazione della particella positiva, che è fornita di massa e velocità notevoli.

L'azione sui raggi α deve dunque provenire direttamente dal nucleo atomico. Un urto centrale fra questo e la particella α è meno probabile che il suo passaggio nelle vicinanze più o meno immediate del nucleo. Ora il nucleo, come abbiamo visto, è sostanzialmente un centro provvisto di cariche positive come la particella α. Questa dunque, appena è penetrata nell' interno dell'atmosfera che lo circonda, si trova sotto l'azione di una forza repulsiva centrale. La traiettoria della particella da rettilinea diverrà allora iperbolica. Il nucleo atomico agente starà nel fuoco esterno dell' iperbole percorsa dalla particella α nell'interno dell'atomo (fig. 20).

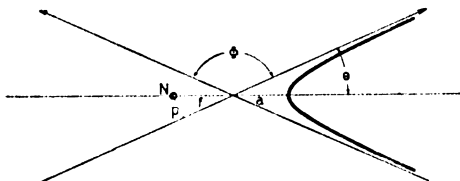



Fig. 20.

Quando la particella, continuando il suo cammino sarà uscita dall'atomo, seguirà la direzione della tangente alla traiettoria iperbolica seguita finchè essa era sotto l'azione sensibile del nucleo atomico.

L'angolo degli asintoti dell'arco di iperbole percorso dalla particella α è dunque la sua deviazione totale [1]. Esso è fun-

---

[1] Tutto questo si può vedere con un semplice calcolo. Sia p il segmento di perpendicolare compreso fra il fuoco dell'iperbole (nucleo) e gli asintoti (fig. 20). Se v_0 è la velocità della particella α prima del suo ingresso nell'atomo e v è la velocità dopo la sua uscita, pel teorema delle aree si avrà

$$p\, v_0 = x\, v\,, \qquad (+)$$

ove x rappresenta la distanza fra il nucleo e il vertice dell'iperbole.

Pel principio della conservazione dell'energia è

$$\frac{1}{2}\, m\, v^2 = \frac{1}{2}\, m\, v_0^2 - \frac{Z\, e\, E}{x}\,,$$

zione della velocità con cui la particella si muove, della sua massa e della carica nucleare totale.

La più piccola distanza alla quale la particella α può avvicinarsi al centro del nucleo si avrà quando essa viene respinta indietro sul suo cammino di arrivo (iperbole degenere). Questa distanza può considerarsi come il limite su-

---

in cui $\frac{Z\,e\,E}{x}$ è l'energia potenziale della particella α quando si trova al vertice della sua traiettoria iperbolica. Poniamo $b = \frac{Z\,e\,E}{\frac{1}{2}\,m\,v_0^2}$ avremo

$$v^2 = v_0^2\left(1 - \frac{b}{x}\right); \qquad (=)$$

e poichè $x = f + a$, essendo f la distanza focale e a il semiasse dell'iperbole, se θ è il semiangolo degli asintoti, sarà

$$x = p \operatorname{cosec} \theta + p \cot \theta = p \operatorname{cosec} \theta\,(1 + \cos \theta) = p \cot \frac{\theta}{2}.$$

Quindi dalle (+) e (=) ricaviamo

$$p^2 = \frac{v^2}{v_0^2}\,x^2 = x^2\left(1 - \frac{b}{x}\right) = p^2 \cot^2 \frac{\theta}{2}\left(1 - \frac{b}{p \cot \frac{\theta}{2}}\right) =$$

$$= p \cot \frac{\theta}{2}\left(p \cot \frac{\theta}{2} - b\right),$$

da cui

$$b = 2\,p \cot \theta.$$

Ora l'angolo di deviazione della particella è $\Phi = \pi - 2\theta$, quindi

$$\cot \frac{\Phi}{2} = \frac{2\,p}{b} \qquad (\cdot)$$

e

$$x = \frac{b}{2 \operatorname{sen} \frac{\Phi}{2}} \cdot \left(1 + \operatorname{sen} \frac{\Phi}{2}\right).$$

Si vede dalla $(\cdot)$ che a parità di b l'angolo di deviazione dipende solo da p e diviene tanto più grande quanto più piccolo è p, cioè quanto più piccola è la distanza del nucleo dalla traiettoria iniziale della particella; x è la distanza minima alla quale la particella si è avvicinata al nucleo quando ha compiuto la deviazione di Φ^0.

Per $\Phi = 180^0$ si ha $x = b$ e b è la distanza minima a cui una particella di velocità e massa determinate si può avvicinare al nucleo di carica E. Si noti che la grandezza di b è indipendente da Φ, ma dipende solo dal nucleo e dalla particella.

periore delle dimensioni radiali del nucleo. Per l' atomo d'oro resulta così che il raggio del nucleo è dell'ordine di $3{,}4 \times 10^{-12}$ cm.

Poichè il raggio atomico è dell'ordine di 10^{-8} cm., si vede che il raggio nucleare è solo la decimillesima parte di quello dell'atomo. Sicchè, mentre un cm^3. di atomi d'oro pesa circa 19 gr., un cm^3. di nuclei d'oro, privati della loro atmosfera elettronica, peserebbe ben 19 milioni di tonnellate.

La conferma dell' interpretazione proposta del processo di diffusione può ottenersi dal confronto diretto dei resultati sperimentali con quelli che si deducono dall'espressione teorica che dà il numero di particelle α deviate di un certo angolo Φ. Questa relazione è stata dedotta in base ai concetti precedentemente esposti, nell'ipotesi che l'azione degli elettroni atomici sia trascurabile, e che ogni particella α subisca una sola deviazione nell'attraversare lo strato materiale. Questo strato deve quindi nell'esperienza essere estremamente sottile.

L'esperienza verifica che il numero di particelle deviate in una direzione Φ è, come vuole la teoria, direttamente proporzionale:

a) al numero totale di particelle esistenti nel fascio incidente;

b) al numero di atomi per unità di volume del materiale disperdente;

c) allo spessore della foglia metallica supposta sempre molto sottile;

d) alla quarta potenza di $\operatorname{cosec}\frac{\Phi}{2}$, o di $\frac{1}{\Phi}$ se Φ è piccolo.

È invece inversamente proporzionale:

a) al quadrato della distanza dello schermo di solfuro di zinco dalla sostanza disperdente;

b) alla quarta potenza della velocità delle particelle incidenti.

La formula teorica dice pure che *il numero totale di par-*

ticelle α diffuse in una data direzione è direttamente proporzionale al quadrato della carica nucleare della sostanza disperdente.

D'altra parte l'esperienza ha dimostrato che il numero di particelle diffuse in una data direzione da materiale di peso non inferiore a quello del carbonio è direttamente proporzionale al quadrato del peso atomico della sostanza stessa.

Deve perciò aversi che la carica nucleare è proporzionale al peso atomico. La determinazione sperimentale del numero assoluto di particelle α diffuse a 45^0 da una foglia d'oro ha stabilito che il fattore di proporzionalità fra il numero delle cariche nucleari e il peso atomico è $\frac{1}{2}$. Cioè la carica positiva del nucleo atomico è uguale alla metà del peso atomico.

Ora O. Van der Broeck ha osservato che il numero d'ordine dell'elemento nella tavola periodica del Mendelejeff corrisponde alla metà del peso atomico arrotondato fino a farne un intero.

Concludendo:

Il numero d'ordine dell'elemento nella tavola periodica non è altro che il numero delle cariche positive elementari che possiede il nucleo.

L'errore delle prime ricerche che condussero alla determinazione del fattore di proporzionalità fra numero delle cariche nucleari e peso atomico era del 20%. Con lieve modificazione di metodo l'errore nella determinazione delle particelle α diffuse sotto un certo angolo venne ridotto da J. Chadwick a 1,5%; e per platino, argento, oro, rame venne appunto verificato che il numero delle cariche nucleari coincide col numero d'ordine dell'elemento nella tavola periodica.

5. – Il numero atomico.

Le esperienze sulla diffusione dei raggi X condotte dal Barkla e quelle sulla diffusione della particelle α eseguite dal Rutherford e dai ricercatori della sua scuola si raccordano le une con le altre e pervengono al medesimo risultato:

il numero n della relazione $\overset{+}{e}\, x + \overset{-}{e}\, y = n\, \overset{+}{e}$, coincide con Z, numero d'ordine dell'elemento nella tavola periodica.

La carica positiva nucleare di un atomo è dunque $Z\overset{+}{e}$ e la carica negativa esterna, che la neutralizza, è $Z\overset{-}{e}$.

Questo numero Z viene designato col nome di *numero atomico*. Esso è il parametro di ordinamento della tavola periodica.

Gli elementi isotopi, che hanno a comune il numero atomico, posseggono uguale carica nucleare e uguale numero di elettroni esterni.

Il significato fisico di Z giustifica anche pienamente la legge degli spostamenti radiattivi. Infatti quando un atomo radiattivo perde una particella α, e con essa due cariche positive nucleari, il numero delle cariche positive residue sarà $Z - 2$; quindi il posto della tavola periodica che gli spetta è appunto quello che precede di due caselle il posto occupato dalla sostanza generatrice.

Quando invece perde una carica negativa β, nel nucleo rimane una carica positiva non neutralizzata. Il nucleo acquista cioè una carica positiva in eccesso sulle cariche positive della sostanza generatrice; la carica totale del nucleo è ora $Z + 1$, e la casella occupata dal prodotto di trasformazione è di un posto in avanzo sulla casella propria dell'elemento di partenza.

La nozione di numero atomico è fondamentale per iniziare lo studio sistematico delle proprietà chimico-fisiche dell'atomo.

b) Le masse nucleari.

6. – Gli isotopi non radiattivi.

È naturale ora domandare se anche nella regione degli elementi che non presentano attività spontanea sensibile esistano isotopi.

Alcuni elementi leggeri presentano una debole emissione di particelle negative che è considerata appunto come la manifestazione di una lieve radiattività. Tali sono potassio e rubidio. Gli elementi ordinari forse sono anch'essi radiattivi, ma con probabilità di trasformazione così piccola da

sfuggire alla nostra analisi. L'esistenza di isotopi anche fra gli elementi ordinari sarebbe in tal caso naturale.

Il piombo di origine ordinaria (peso at. 207,2) è isotopo di quello che si ricava da minerali radiattivi (peso at. 206,06). Questo fatto costituisce il primo anello di collegamento fra l' isotopia degli elementi radiattivi e quella delle sostanze che non sono tali.

Nei minerali radiattivi si trovano oltre il piombo due metalli, il tallio e il bismuto. K. Fajans ha affacciato l'ipotesi che essi pure resultino da trasformazione di elementi che si ritenevano i termini finali delle serie del torio e dell'attinio.

L'estensione effettiva delle nuove cognizioni fornite dallo studio del gruppo degli elementi radiattivi, alla serie non radiattiva si è presentata naturalmente durante alcune ricerche sui *raggi del canale* condotte da J. J. Thomson.

I *raggi del canale* consistono di ioni del gas residuo di un tubo di scarica mantenuto a bassa pressione (fig. 21).

Essi si manifestano nel secondo spazio oscuro come una proiezione sul catodo di particelle materiali dotate di carica elettrica (*afflusso catodico*). Il campo elettrico esistente fra l'inizio di questo spazio oscuro e il catodo (fig. 21, diagramma) accelera tali particelle e le lancia al bombardamento dell'elettrodo negativo del tubo. In seguito a questo bombardamento l' elettrodo negativo emette le cariche negative che alimentano la scarica del tubo.

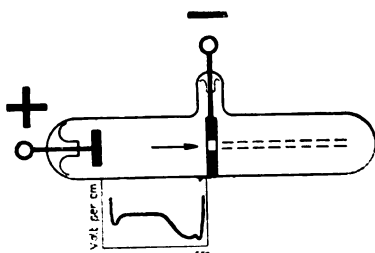



Fig. 21 - Schema di tubo per i raggi del canale. Fra anodo e catodo l'intensità del campo elettrico è nei punti successivi quale indica il diagramma sottostante.

Se l' elettrodo negativo è forato in uno o più punti (*canali*) queste particelle passano nello spazio retrostante. Qui esse costituiscono una corrente materiale rettilinea, di composizione in generale eterogenea sia per le masse presenti che per la velocità che esse posseggono (*raggi del canale*).

Un'analisi di questa corrente è possibile applicando alle

particelle che la compongono una forza elettrica o una magnetica. Esse allora si spostano dal loro cammino rettilineo in direzione perpendicolare al catodo diversamente in ragione della loro velocità e della loro massa.

Per separare l'effetto dovuto alla velocità da quello dipendente dalla massa, il Thomson ricorse all'artificio di sottoporre un sottile fascetto di raggi del canale contemporaneamente a campo elettrico e magnetico sovrapposti e con

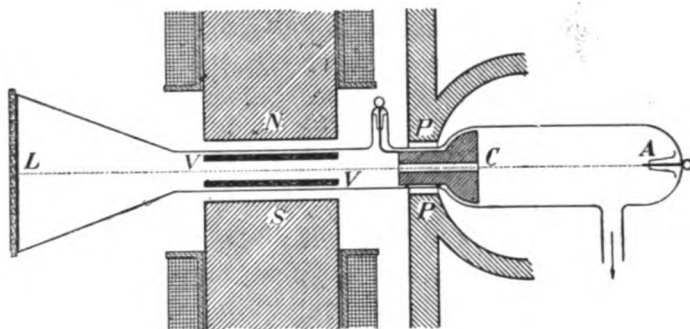



Fig. 22 - Disposizione del Thomson per ottenere parabole di ioni: *A* anodo, *C* catodo forato, *VV* armature di un condensatore, *NS* poli di un elettromagnete, *L* lastra fotografica, *PP* schermo di ferro.

linee di forza parallele. Il dispositivo sperimentale tipico è indicato nella fig. 22 ed è illustrato dalle didascalie che lo accompagnano.

Il procedimento è spiegato dalle seguenti considerazioni. Per effetto del solo campo elettrico, disposto con le linee di forza perpendicolari alla traiettoria spontanea delle particelle, la loro traccia sullo schermo si sposta dalla posizione che ha in assenza del campo di un segmento x, tale che

$$x = \xi \frac{e}{m v^2},$$

ove ξ è una costante dipendente dall' intensità del campo e dalle dimensioni del campo e del tubo, e/m e v sono rispettivamente rapporto della carica alla massa e velocità delle particelle (Cap. I, § 5, *b*)).

Per effetto del solo campo magnetico lo spostamento della traccia sullo schermo è normale al precedente, e ammonta a

$$y = \eta \frac{e}{m\,v},$$

ove η è ancora una costante che dipende dall' intensità del campo magnetico, dalla sua lunghezza e dalla posizione dello schermo che raccoglie i raggi (Cap. I, § 5, *a*)).

Coll'eliminare dalle due relazioni superiori la v, si ha l'equazione della curva luogo dei punti colpiti dagli ioni che corrispondono allo stesso rapporto e/m, ossia in generale che hanno carica e massa eguale, ma velocità diversa; essa è

$$y^2 = \frac{\eta^2}{\xi} \cdot \frac{e}{m} x$$

e rappresenta un arco di parabola il cui parametro è

$$p = \frac{\eta^2}{\xi} \cdot \frac{e}{m}.$$

Particelle che posseggono differente valore del rapporto e/m danno luogo ad archi di parabole differenti (fig. 23). Esse avranno tutte il vertice nell' origine e saranno rappresentate da una linea continua quando sono presenti tutte le velocità dallo 0 alla massima; in caso contrario la linea parabolica apparirà frammentaria. Con una inversione del campo magnetico o per la presenza di particelle a carica negativa verrà descritto anche l'altro ramo della parabola.

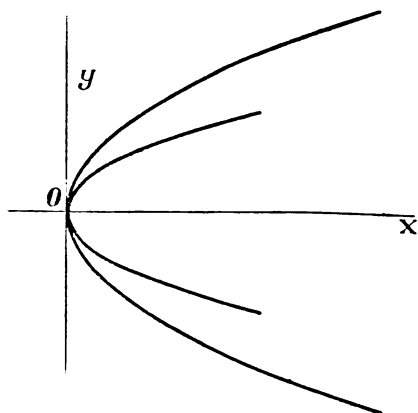



Fig. 23

La registrazione delle parabole è resa facile dalla proprietà che hanno i raggi positivi di impressionare la lastra fotografica là dove essi la colpiscono.

Misurando allora il parametro di una determinata parabola e dando ad *e* il noto valore o un suo multiplo è possibile per tentativi ricavare la massa degli ioni che l'hanno descritta.

Per questa via il Thomson giunse a determinare la carica e la massa degli ioni gassosi contenuti nel tubo, mettendo in evidenza particelle a carica semplice o multipla positiva o negativa e aggruppamenti atomici insospettati (Tav. III *a*).

Il risultato più brillante dal nostro punto di vista il Thomson ottenne quando il gas in esame nello spazio postcatodico del suo dispositivo conteneva una larga percentuale di neon. Allora si presentarono infatti due parabole indicanti portatori a peso atomico 20 e 22 con intensità che stavano fra loro nel rapporto di 10 a 1.

Lo stesso resultato egli ottenne sperimentando col medesimo neon che nel 1910 aveva servito al Watson per la determinazione del peso atomico, che è 20,2.

La percentuale delle due masse presenti, è appunto tale da giustificare l' ipotesi che sia la loro miscela a costituire il neon a peso atomico 20,2.

Si ebbe così per la prima volta la prova che una *sostanza semplice non radiattiva è la miscela di due o più elementi* (*isotopi*) *che hanno peso atomico diverso fra loro e diverso dal peso atomico determinato per via chimica.*

Ad essi è applicabile in modo rigoroso la locuzione di *elemento* nel significato che il Dalton ha attribuito a questa parola.

7. – Le ricerche di F. W. Aston.

Gli isotopi non radiattivi sono inseparabili coi processi ordinari a causa dell'identità delle loro proprietà chimicofisiche.

La separazione può sperarsi solo da procedimenti che utilizzano le loro differenze di massa. Tuttavia centrifugazioni e diffusioni attraverso a tubi di creta dettero resultati incerti o nulli. Il metodo dei raggi positivi, se non permette

di isolare grandi quantità di isotopi, certo consente di studiare con accuratezza particolare le loro masse. F. W. Aston riprese quindi questa indagine sistematica con una disposizione sperimentale più dispersiva di quella del Thomson, che permette però la focheggiatura delle particelle a diversa velocità, ma egual rapporto della carica alla massa.

L'aumento della dispersione si raggiunge usando campo elettrico e campo magnetico incrociati e non sovrapposti, in modo che il secondo campo apre ulteriormente il ventaglio di particelle prodotto dal primo. Se però i due campi agiscono sul fascio in direzione opposta, tutte le traiettorie di particelle che hanno una stessa carica specifica vanno, indipendentemente dalla loro velocità, a intersecarsi in una linea sottile, la cui lunghezza è quella delle fenditure che limitano il fascio (fig. 24) [1].

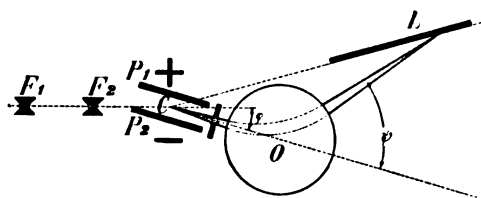



Fig. 24 - Schema della disposizione dell'Aston per la focheggiatura dei raggi del canale. I raggi, dopo aver traversate le fenditure $F_1 F_2$, penetrano nel campo elettrico $P_1 P_2$ e vengono deviati. Dal campo magnetico, il cui centro è in O, quelli che hanno egual carica specifica sono riuniti e focheggiati sulla lastra L.

Così l'insieme campo magnetico – campo elettrico agisce come una lente cilindrica sopra il fascio di raggi del canale sottoposto allo studio: si ottiene quindi sulla lastra una serie di immagini lineari, che hanno tutta l'apparenza delle righe di uno spettro ottico (Tav. III *b*). A questa di-

---

(1) Un' illustrazione analitica del processo di focheggiatura è forse opportuna per rendere più chiaro il principio del metodo. Se i due campi sono incrociati la particella subirà deviazioni angolari φ e ψ che giacciono nello stesso piano (fig. 24). Se non sono sovrapposti le due equazioni che indicano il legame fra tali deviazioni, le lunghezze dei due campi, le loro intensità, il rapporto e/m e la velocità v sono

$$\varphi\, v^2 = \xi' \frac{e}{m}, \qquad \psi\, v = \eta' \frac{e}{m},$$

che si possono applicare successivamente.

Per un dato valore di e/m i secondi membri di esse sono costanti:

sposizione viene dato il nome di *spettrografo a raggi positivi* e agli spettri che se ne ottengono quello di *spettri di massa*: spettri del 1° ordine quelli corrispondenti per una data massa a una carica semplice, spettri del 2°, 3° ordine ecc. quelli corrispondenti a cariche doppie, triple, ecc. Poichè le relazioni fra le deviazioni prodotte dai due campi

---

quindi differenziandole rispetto a v si ottiene

$$2\frac{dv}{v}+\frac{d\varphi}{\varphi}=0\,,\qquad \frac{dv}{v}+\frac{d\psi}{\psi}=0$$

e in conseguenza qualunque sia v

$$\frac{d\psi}{d\varphi}=\frac{1}{2}\frac{\psi}{\varphi}\,.$$

Riferiamoci alla fig. 24. Supponiamo φ e ψ piccoli e il campo magnetico concentrato nel centro O delle espansioni polari. Se la distanza fra il centro del campo elettrico ed O è posta eguale a b, i raggi di carica specifica e/m vengono aperti in un fascio, che, da uno schermo posto in O normale al cammino medio dei raggi, sarà tagliato in una striscia la cui larghezza è prossimamente $b \cdot d\varphi$. Su uno schermo posto a una distanza ulteriore r dopo il campo magnetico si disegnerà un'altra striscia di larghezza

$$\delta = b\,d\varphi + r\,(d\varphi + d\psi) = d\varphi\left\{b + r\left(1+\frac{d\psi}{d\varphi}\right)\right\}.$$

Ora se la deviazione magnetica ha direzione opposta a quella elettrica, φ è di segno contrario a ψ, cioè $\varphi = -\varphi'$.

E se $\psi > -2\varphi'$, δ diventa nullo tutte le volte che

$$0 = b + r\left(1+\frac{d\psi}{d\varphi}\right) = b + r\left(1+\frac{1}{2}\frac{\psi}{\varphi}\right),$$

ossia

$$r\,(\psi - 2\varphi') = 2\,b\,\varphi'\,.$$

A una distanza dal centro del magnete

$$r = \frac{2\varphi' b}{\psi - 2\varphi'}\,,$$

nella direzione $(180 + \psi - \varphi)$ con la primitiva, convergono le particelle di carica specifica e/m di tutte le velocità presenti nel fascio. Naturalmente r cambia al cambiare di e/m. Ma si può facilmente verificare che esiste un piano sul quale in prima approssimazione si trovano le linee focali di una serie di valori differenti di e/m abbastanza vasta per confronti accurati delle masse. Nella giacitura di questo piano viene adagiata la lastra fotografica del dispositivo pratico.

ed e/m sono lineari, anche la relazione fra la posizione di una linea focale e le altre è in prima approssimazione lineare, *vale a dire negli spettri di massa la legge di dispersione è lineare.*

La misura delle masse non è assoluta, ma relativa a righe la cui massa è nota. Come righe campione vengono usate quelle prodotte da gas privi di isotopi o quelle date da loro composti, usati puri o mescolati al gas da studiare. La precisione che il metodo consente è di 1 su 1000 parti della massa totale, per spettri non molto complicati e quindi facilmente risolubili.

Questo metodo di ricerca applicato allo studio del neon atmosferico (CO_2 + il 20 % di neon) ha confermato i resultati ottenuti dal Thomson con la segnalazione di due righe corrispondenti alle masse 20,00 e 22,00. Esse appaiono negli spettri del primo e del second'ordine. La loro densità relativa è rispettivamente del 90 % e del 10 %, per cui la miscela del gas composto dei due ha massa pari a 20,2. Negli spettri più luminosi l'autore ha trovato anche una riga corrispondente al peso atomico 21; essa è molto sottile e debole, cosicchè, se questo costituente esiste, la sue proporzioni debbono essere al di sotto dell'uno per cento e la sua presenza non modifica sensibilmente il peso atomico del neon, quale resulta dall' insieme degli altri due costituenti.

Così pel cloro nessuna riga è stata trovata nel punto corrispondente al peso atomico chimicamente accertato 35,46: ma anzi due righe pei pesi atomici 35 e 37. Un altro costituente a peso atomico 39 esisterebbe in proporzioni assai minori dei primi due.

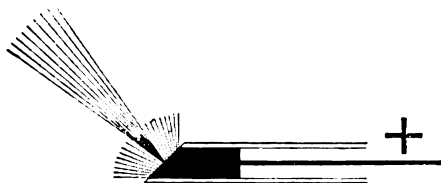



Fig. 25.

Per studiare materiale solido è stato costruito un anodo alla maniera indicata da Gehrke e Reichenheim. Un sale di metallo alcalino o alcalino terroso viene impastato con grafite e introdotto in un cannello di vetro per servire poi come elettrodo positivo di un'ampolla di scarica (fig. 25). Dalla

TABELLA V.

Elemento	Numero atomico	Peso atomico	Numero isotopi	Masse degli isotopi
H	1	1,008	1	1,008
He	2	3,99	1	4
Li	3	6,94	2	6 - 7
Be	4	9,02	1	9
B	5	10,82	2	10 - 11
C	6	12,00	1	12
N	7	14,01	1	14
O	8	16,00	1	16
F	9	19,0	1	19
Ne	10	20,20	2 (3)	20 - 22 - (21)
Na	11	23,00	1	23
Mg	12	24,32	3	24 - 25 - 26
Al	13	26,97	1	27
Si	14	28,06	3	28 - 29 - (30)
P	15	31,04	1	31
S	16	32,07	1	32 - 33 - 34
Cl	17	35,46	2	35 - 37
Ar	18	39,94	2	36 - 40
K	19	39,10	2	39 - 41
Ca	20	40,07	2	40 - 44
Sc	21	45,10	1	45
Ti	22	47,9	2	48 - 50
V	23	50,95	1	51
Cr	24	52,01	1	52
Mn	25	54.93	1	55
Fe	26	55,84	2	54 - 56
Co	27	58,97	1	59
Ni	28	58,68	2	58 - 60
Cu	29	63,57	2	63 - 65
Zn	30	65,37	4	64 - 66 - 68 - 70
Ga	31	69,72	2	69 - 71
Ge	32	72,60	3	70 - 72 - 74
As	33	74,96	1	75
Se	34	79,2	6	74 - 76 - 77 - 78 - 80 - 82
Br	35	79,92	2	79 - 81
Kr	36	82,92	6	78 - 80 - 82 - 83 - 84 - 86
Rb	37	85,44	2	85 - 87
Sr	38	87,6	2	86 - 88
Y	39	88,92	1	89
Zr	40	91,2	4	90 - 92 - 94 - (96)
Ag	47	107,88	2	107- 109
Cd	48	112,4	6	110 - 111 - 112 - 113 - 114 - 116
In	49	114,8	1	115
Sn	50	118,7	8	116 - 117 - 118 - 119 - 120 - (121) - 122 - 124
Sb	51	121,8	2	121 - 123
Te	52	127,5	3	126 - 128 - 130
J	53	126,92	1	127
X	54	130,2	9	124 - 126 - 128 - 129 - 130 - 131 - 132 - 134 - 136
Cs	55	132,8	1	133
Ba	56	137,4	2	(136) - 138
La	57	138,9	1	139
Ce	58	140,13	2	140 - (142)
Pr	59	140,9	1	141
Nd	60	144,3	4	142 - 144 - (145) - 146
Hg	80	200,6	6	198 - 199 - 200 - 201 - 202 - 204
Bi	83	209,0	1	209

superficie della pasta escono ioni del metallo. Essi costituiscono un fascio positivo che si può sostituire ai raggi del canale in una disposizione analoga a quella ideata dall'Aston.

Alcuni dei resultati ottenuti dall'Aston e da altri ricercatori, fra cui è da segnalare A. J. Dempster, anche con metodi diversi di analisi, sono raccolti nella Tab. V.

Da essa si vede che la complessità isotopica di una sostanza cresce col peso atomico per quanto non tutti gli elementi pesanti posseggano necessariamente isotopi. Inoltre *tutti i pesi atomici degli isotopi che si conoscono fin qui resultano numeri interi con una precisione dell'uno per mille*, cioè con una approssimazione superiore a quella che si raggiunge nella determinazione dei pesi di combinazione. Le frazioni dei pesi di combinazione dipendono quindi in prevalenza dall'effetto di media nella formazione della sostanza elementare della chimica dall' insieme dei suoi isotopi.

Dalle esperienze del Thomson e dell'Aston il concetto e l' importanza del numero atomico per la classificazione degli elementi viene notevolmente ribadito.

Oggi per una rappresentazione completa del sistema periodico degli elementi non basta più uno schema a due dimensioni. In corrispondenza a ogni casella del vecchio sistema, individuata dal numero atomico, noi dovremmo elevare un terzo asse lungo il quale si disporrebbero gli isotopi del medesimo elemento contradistinti dal loro peso atomico con una legge d'ordinamento per ora arbitraria, ma che in seguito potrà essere fisicamente precisata.

8. – Le parti costitutive del nucleo.

I fenomeni radiattivi indicano che nel nucleo stanno oltre le cariche negative elementari, coppie di cariche positive appoggiate a una massa materiale di peso atomico eguale a quella dell'atomo d'elio. Potremmo con questo supporre che la massa materiale di tutti gli atomi sia divisibile solo per quattro. Ma questo non è vero nemmeno nella regione degli elementi radiattivi. E si vede che anche gli isotopi non radiattivi manifestano masse che differiscono fra loro di due

e anche di una sola unità di peso. In generale noi possiamo rappresentare il peso atomico di un elemento con una delle seguenti relazioni

$$4n \quad , \quad 4n \pm 1 \quad , \quad 4n \pm 2$$

ove n è un numero intero.

Quanto ci rivela il fenomeno radiattivo è dunque solo una parte di quella che è la suddivisione effettiva delle masse intranucleari. Sono forse soltanto gli aggruppamenti più stabili che vengono espulsi in prevalenza e per processo spontaneo dalla materia. Esiste tuttavia presso le sostanze radiattive anche la traccia di espulsione di particelle di massa unitaria (Tav. II, n. 1). Ad ogni modo anche a priori sembra ben fondato il sospetto che oltre a quelle di peso eguale al peso atomico dell'elio, debbano trovarsi nell' interno del nucleo masse più piccole a coppie o senz' altro pari a quella dell' idrogeno atomico.

La dimostrazione diretta di questo si è ottenuta come conseguenza di tentativi di disintegrazione artificiale del nucleo eseguite per la prima volta dal Rutherford nel 1913-14.

A questo scopo il Rutherford studiò l'effetto che producono particelle α molto veloci, quando bombardano atomi leggeri.

È da prevedere che in questo caso, potendo le particelle α avvicinarsi al nucleo più che nel caso di atomi pesanti ed eventualmente potendo urtare contro di esso, diano luogo a una decomposizione in parti del nucleo stesso.

La disposizione sperimentale usata dal Rutherford è rappresentata nella fig. 26.

In un recinto che porta a un estremo uno schermo di solfuro di zinco è rinchiuso un gas puro e secco insieme a una preparazione di RaC. Questa è spalmata sopra una superficie metallica situata all'estremità del recinto opposta a quella dove sta lo schermo fluorescente.

A recinto vuoto da ogni gas si notano sullo schermo punti luminosi di apparenza, numero e distribuzione corrispondenti a quelli attribuibili ai raggi α emessi dal RaC.

Quando nell'apparecchio è contenuto idrogeno sullo schermo, oltre alle scintillazioni dovute ai raggi α, altre possono essere osservate più luminose e più minute. Per mezzo delle deviazioni che esse subiscono in campo elettrico e in campo

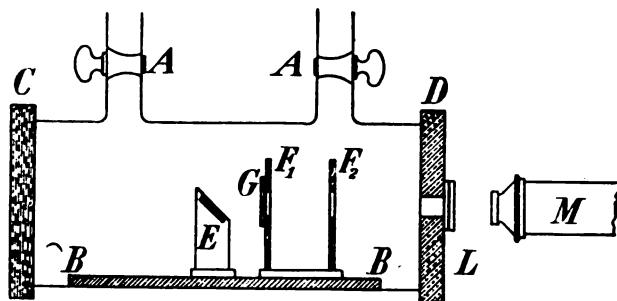



Fig. 26 - Disposizione del Rutherford per lo studio della disintegrazione artificiale della materia. Le particelle α provenienti dalla lamina attivata E colpiscono o il gas introdotto dai rubinetti AA o il solido G posto sul primo dei diaframmi $F_1 F_2$. Col microscopio M si osserva lo schermo fluorescente posto sulla lastrina di alluminio, L, che copre il foro della parete metallica D. BB è una sbarretta su cui può scorrere il sostegno del preparato. La parete C è di vetro.

magnetico il Rutherford dimostrò che sono dovute ad atomi d'idrogeno provvisti di una carica elementare positiva e dotati di una velocità sufficiente a giustificare che esse siano state appunto messe in moto in seguito a urto diretto con una particella α.

Invece il numero e la velocità di questi atomi diffusi in una certa direzione è differente da quello che si può prevedere dalla teoria delle collisioni. In seguito lo stesso Rutherford, lavorando in collaborazione con Chadwick, trovò analoghe anomalie di distribuzione nella diffusione delle particelle α diffuse sotto angoli grandi da sostanze leggere (magnesio, alluminio) (fig. 27). Queste discordanze fra teoria ed esperienza sono giustificate dall'ipotesi che la legge dell'attrazione coulombiana (forze inversamente proporzionali al quadrato della distanza fra le cariche) cessi di valere al di sotto di distanze fra le cariche dell'ordine di 10^{-12} cm.

Dopo questi studi preparatori il Rutherford introdusse azoto nel suo apparecchio. Sullo schermo si notano in questo

caso scintillazioni che per l'aspetto somigliano a quelle ottenute dall' idrogeno.

L'azoto usato in queste esperienze era puro e secco; eventuali impurità occluse nel materiale di cui era costituito

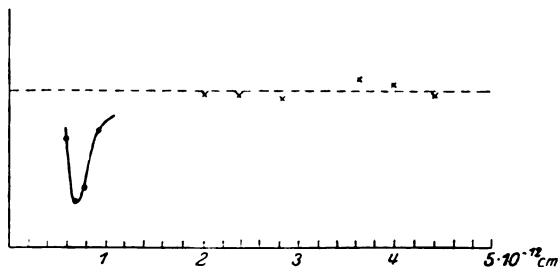



Fig. 27 - Diffusione di particelle α sotto l'angolo di 135° da lastrine di Mg (punti e curva) e Ag (crocette). Sull'asse delle ordinate sono riportati i rapporti fra il numero di particelle diffuse contate sperimentalmente e quello calcolato, ammettendo valida la legge del Coulomb. Sull'asse delle ascisse sono le distanze minime dal nucleo a cui le particelle sono arrivate. Si vede che le particelle diffuse da Ag che si avvicinano meno al nucleo diffondono come vuole la teoria. Quelle che hanno traversato Mg a distanze inferiori a 10^{-12} cm. presentano diffusione anormale.

l'apparecchio erano state tolte per riscaldamento. Le scintillazioni erano inoltre più numerose di quelle che poteva dare spontaneamente la sorgente radiattiva.

Un laborioso esame di deviazioni in campo elettrico e magnetico condotto con tutte le precauzioni suggerite dalla critica sperimentale, hanno convinto il Rutherford che le particelle producenti le scintillazioni sono effettivamente ioni H^+, provenienti dalla massa del gas presente.

Dal nucleo dell'azoto i raggi α bombardanti possono dunque separare una o più particelle d' idrogeno con una carica positiva elementare.

Con altre sostanze il Rutherford e i ricercatori della sua e di altre scuole non sempre ottennero resultati positivi. La cosa è spiegabile perchè le particelle H^+ che possono essere staccate da un nucleo atomico sono assai poco numerose. Da azoto a pressione poco inferiore all'atmosferica si ottengono da 8 a 15 ioni di idrogeno; con un milione di particelle bombardanti dall'alluminio se ne ottengono 100.

Ulteriori metodi di ricerca sono stati elaborati nei vari centri in cui si lavora su questo argomento (Cambridge, Vienna, Berlino, Chicago).

Per la ricezione delle particelle H^+ emesse sotto bombardamento sono stati utilizzati oltre il metodo delle scintillazioni, quello della registrazione fotografica, il metodo della nebbia del Wilson, e il cosidetto *contatore a punta del Geiger*.

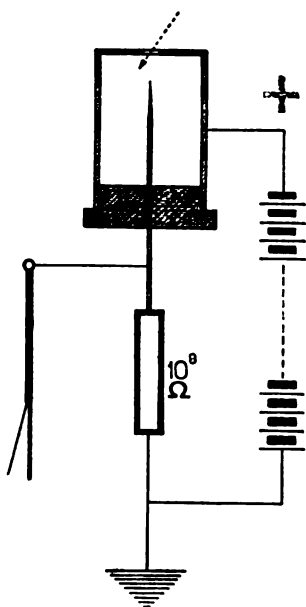



Fig. 28 - Disposizione schematica pel contatore a punta del Geiger.

Esso consiste in un cilindretto metallico carico di elettricità positiva, che sul suo asse ha una punta d'acciaio (fig. 28). La differenza di potenziale fra le due parti, isolate l'una dall'altra, è scelta in modo che fra di esse non avvenga scarica spontanea. Appena però nel gas che le separa interviene un agente ionizzante da una finestrina posta di fronte alla punta (per esempio una particella α o β o un atomo di idrogeno veloce) ha luogo una scarica. Questa può essere amplificata con una disposizione a valvole termoioniche (fig. 29) e rivelata quindi acusticamente con un altoparlante o registrata su carta sensibile dalle deviazioni dello specchio di un galvanometro. Ogni scarica corrisponde a una particella

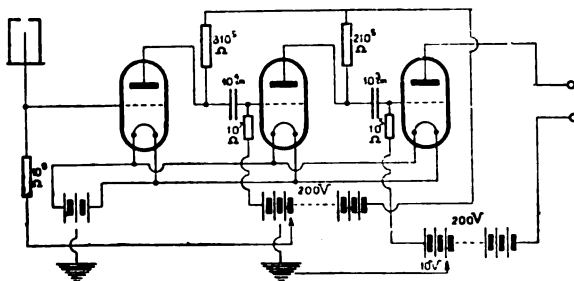



Fig. 29 - Disposizione di amplificazione delle scariche del contatore del Geiger secondo H. Fränz.

che entra nel contatore. Sono stati usati anche radiatori di particelle diversi dal RaC.

Molti elementi, dal numero atomico 3 (litio) al 53 (iodio), hanno ormai dato resultati sicuri. *Tutti gli elementi saggiati emettono frammenti nucleari che hanno la massa dell'atomo di idrogeno e portano una carica positiva elementare.* Questi vengono designati col nome di *protoni.*

Non è ugualmente certo che nella disintegrazione artificiale per bombardamento di particelle α si manifestino aggruppamenti di 4 o 3 unità di peso, come sostenne il Rutherford dopo le sue prime esperienze con azoto e ossigeno.

9. – Sintesi disintegrative e alchimia moderna.

È interessante ora sapere cosa sia avvenuto del nucleo che ha perduto in queste esperienze una particella materiale elementare, H^+.

La legge degli spostamenti applicata a questo caso direbbe che, dopo aver perduto un protone, e quindi una carica positiva, il nucleo deve essersi trasformato in quello di un isotopo dell'elemento a numero atomico inferiore di una unità. Così ad esempio dal mercurio a peso atomico 80 si passerebbe all'oro a numero atomico 79.

P. Blackett ed altri hanno invece dimostrato col metodo della nebbia del Wilson che il nucleo d'azoto dopo aver perduto un protone non rimane isolato, ma si annette la particella α che lo ha investito e decomposto.

Infatti qualcuna delle traccie di nebbia (8 sopra un milione), prodotte da una particella α moventesi in azoto a bassa pressione, presentano, non una semplice deviazione terminale, ma un'effettiva biforcazione. Questa differisce dalle comuni biforcazioni (Tav. II, n. 4) a rami grossi e corti, dovuti uno alla particella α deviata e l'altro all' intero atomo d'azoto da essa colpito. Infatti (Tav. II, n. 5) uno dei suoi rami è sottile e lungo tanto quanto può esserlo il cammino nel gas considerato di un atomo di idrogeno (Tav. II, n. 3); l'altro è più corto di quello proprio di una particella α, anzi corrisponde alla lunghezza che dovrebbe avere dopo la col-

lisione un sistema la cui massa è di 17 unità. Non è traccia cioè sulle fotografie stereoscopiche ottenute nè del rimbalzo del residuo dell'atomo d'azoto, nè di quello della particella α investitrice.

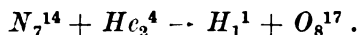
La particella α che ha incontrato l'atomo d'azoto ne ha dunque staccato un protone, ma è rimasta imprigionata nel nucleo disintegrato, formando con esso un nuovo individuo. Il peso atomico di questo è quindi

$$14 - 1 + 4 = 17$$

e il suo numero atomico

$$7 - 1 + 2 = 8 .$$

Il sistema può considerarsi come un isotopo dell'ossigeno. La sostituzione di masse avvenuta può rappresentarsi in simboli come una reazione irreversibile

$$N_7^{14} + He_2^4 \rightarrow H_1^1 + O_8^{17} .$$

Se la stessa cosa potesse avvenire con mercurio si otterrebbe il tallio. E per avere *oro* si dovrebbe partire dal *platino*. Infatti 78 — 1 + 2 = 79, è il numero atomico di questo elemento. Si vede che l'antico sogno alchimistico non si presenta come assurdo nella fisica moderna, ma piuttosto che la fabbricazione sintetica dell'oro non è molto conveniente.

L'esperienza citata dice ancora una cosa interessante dal punto di vista del meccanismo di queste disintegrazioni nucleari e quindi della costituzione del nucleo.

Dalle relazioni angolari fra la direzione originale del moto della particella bombardante e quella dei prodotti di disintegrazione, si deduce che l'urto della particella α non ha luogo contro una massa complessa e compatta, che dopo l'urto va in pezzi, ma piuttosto contro un elemento determinato che fa parte della massa.

Nonostante il piccolo spazio in cui sono racchiusi i protoni nucleari essi posseggono cioè una reciproca indipendenza e una relativa mobilità.

10. – Conclusioni relative alla struttura nucleare.

Al centro dell'atmosfera elettronica, entro un volume solo mille volte più grande di quello occupato praticamente da un elettrone, sta dunque la parte ponderale dell'atomo.

Essa non è qualche cosa di compatto, ma è come un piccolo mondo di masse elementari, grandi come un ione di idrogeno (H^+), isolate o riunite in gruppi di quattro elementi. Fra di esse si aggirano cariche negative simili alle particelle catodiche.

Le forze che reggono l'equilibrio fra queste masse e queste cariche sono imprecisate.

In effetto possiamo dire che fin qui ci siamo affacciati ai limiti in cui il mondo nucleare è concentrato: di esso abbiamo come la visione di una luce lontana nella notte, che ci permette di asserir l'esistenza di un faro ma non di descriverne la forma.

È ancora dai fenomeni radiattivi che può derivare l' ispirazione a congetture sullo stato in cui si trovano le masse e le cariche negative del nucleo.

Il processo radiattivo è sempre accompagnato da emissione di elettroni provenienti dalla parte esterna al nucleo e da raggi X della gamma ordinaria. Ricerche sperimentali condotte dalla sig. Lise Meitner permettono di stabilire che *queste radiazioni atomiche provengono dal prodotto di trasformazione e non dall'elemento generatore.*

Per questa ragione pensiamo che gli avvenimenti nucleari inerenti a una trasformazione radiattiva si succedano nell'ordine seguente:

1°) emissione di una particella costitutiva del nucleo in trasformazione (particella α o β);

2°) abbassamento dello stato energetico del nucleo trasformato, che, lasciato in una configurazione instabile, tende a raggiungerne una più stabile. Questo abbassamento di stato energetico è accompagnato da liberazione d'energia nucleare sotto forma di radiazione elettromagnetica (raggi γ).

A questo punto il processo radiattivo elementare è ter-

minato per quanto le sue conseguenze continuino a esercitarsi nella parte esterna dell'atomo (atmosfera elettronica).

Qui l'energia nucleare emessa è assorbita negli strati elettronici dell'atomo stesso e a questo assorbimento segue emissione di elettroni atomici e lo scatenarsi dei raggi X.

In questo modo tutti i processi inerenti alla radiattività sono logicamente ben collegati e hanno la piena sanzione sperimentale.

Il difetto dell' interpretazione del processo radiattivo è ormai localizzato proprio nella sua origine.

Dalle particolarità dei fenomeni di diffusione delle particelle α nella materia si deduce che l'andamento dell'energia potenziale, in prossimità del nucleo atomico è conforme alla curva della fig. 30. In essa la linea orizzontale rappresenta l'energia di una particella α (o β) contenuta nel nucleo. Il massimo della curva separa la regione esterna al nucleo, in cui domina un campo elettrostatico coulombiano da quella interna in cui la forza elettrica segue legge diversa.

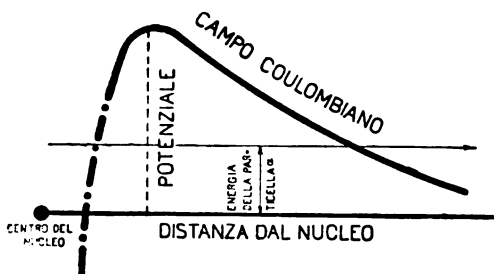
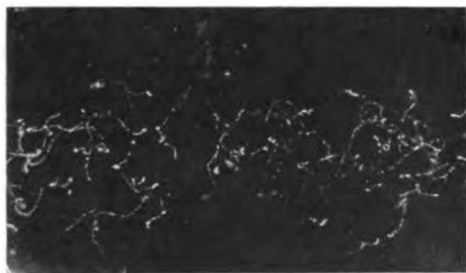
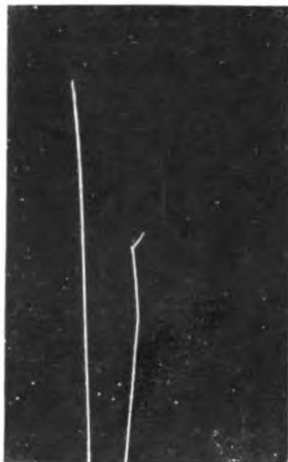
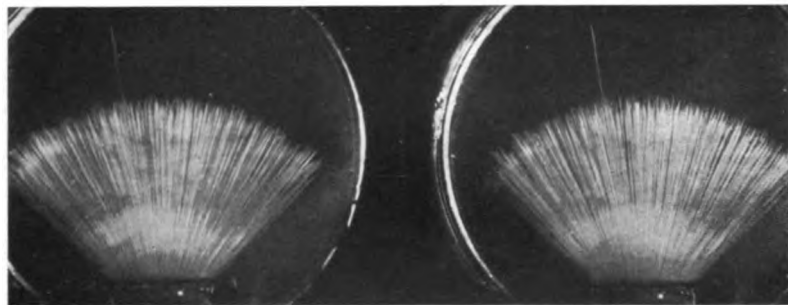
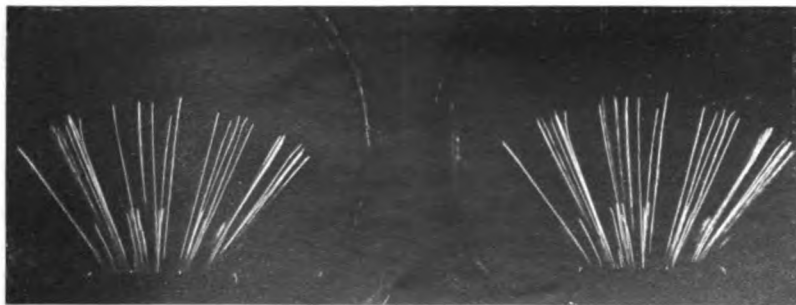



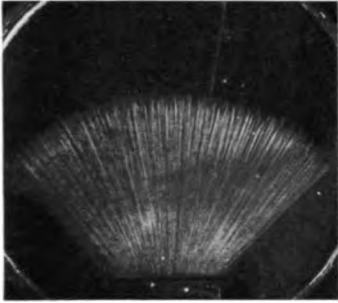
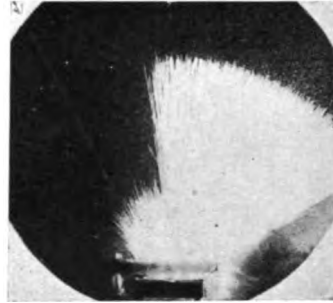
Fig. 30 - Schema della distribuzione del potenziale in funzione della distanza dal centro del nucleo atomico.

La barriera di potenziale che cinge il nucleo conferisce una relativa stabilità al complesso di masse con prevalenza di cariche positive concentrate in breve spazio. Ma come potrà poi una particella nucleare, che ha energia inferiore, superare l'ostacolo che le si para davanti?

È dimostrato che i fenomeni radiattivi sono retti da leggi probabilistiche. Tentativi teorici di vario genere sono stati quindi eseguiti di recente per calcolare la probabilità che ha una particella α (o β) di valicare il confine nucleare.

Ma se i resultati fin qui ottenuti dalla teoria possono considerarsi poveri e imprecisi si deve sopratutto alla povertà delle leggi empiriche raccolte dall'esperienza per legare fra loro le grandezze caratteristiche dei processi nucleari. Pos-

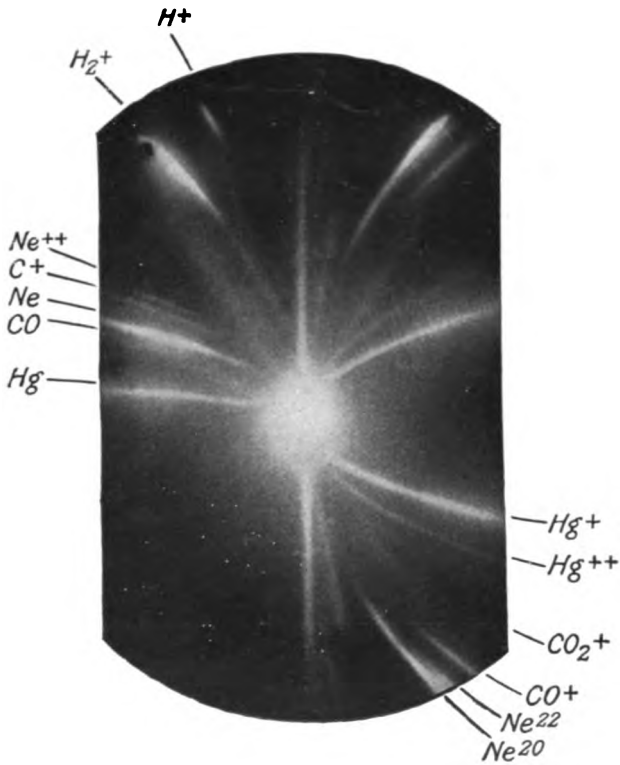
TRAIETTORIE DI PARTICELLE α E β OTTENUTE CON LA CAMERA DI CONDENSAZIONE DEL WILSON

N. 1 - Ionizzazione dell'aria da parte dei raggi X: si vedono le traiettorie degli elettroni prodotti. (C. T. R. Wilson).

N. 2 - Ingrandimento di una traiettoria di particella α che mostra il brusco deviare della particella dopo un urto. Essa è accompagnata dalla traccia dell'atomo rimbalzante. (C. T. R. Wilson).

N. 3 - Traiettorie di raggi α emessi da ThB + C + C'. Si vede un raggio di maggior lunghezza degli altri (L. Meitner e K. Freitag, Zeitschrift f. Phys., 37, p. 481, 1926).

N. 4 - Traiettorie di raggi α emessi da ThB + C + C'. Si vedono due gruppi di traiettorie di lunghezza diversa (L. Meitner e K. Freitag).

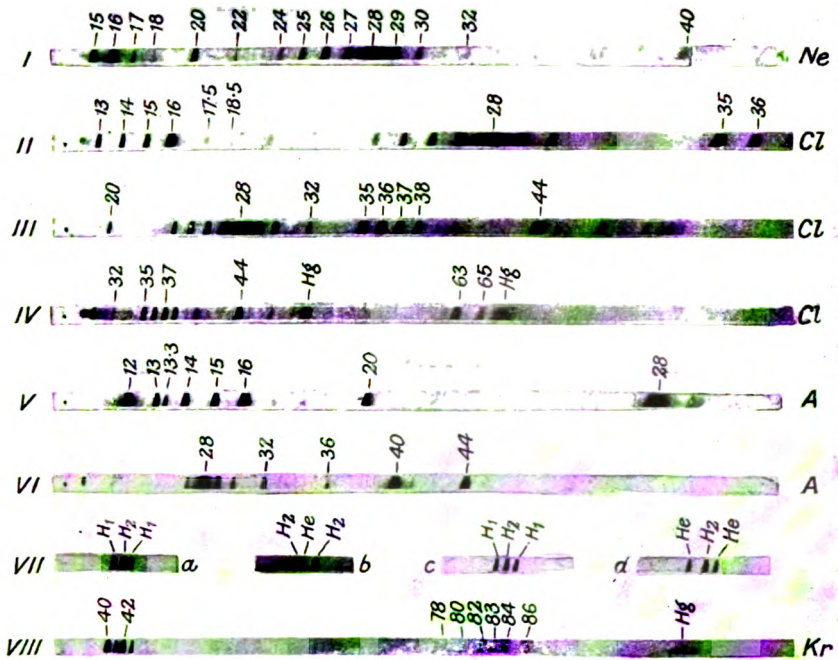
TRAIETTORIE DI PROTONI
OTTENUTE CON LA CAMERA DI CONDENSAZIONE DEL WILSON

N. 1 - Raggi α emessi da ThB + C + C' con un raggio H^+ (L. Meitner e K. Freitag).

N. 2 - Raggio H^+ emesso da paraffina bombardata da raggi α. (L. Meitner e K. Freitag).

N. 3 - Collisione elastica fra una particella α e atomi di idrogeno (P. Blackett).

N. 4 - Collisione elastica fra particelle α e atomi di azoto (P. Blackett).

N. 5 - Collisione fra una particella α e un atomo di azoto con disintegrazione di quest'ultimo. La traiettoria sottile e lunga è quella del protone espulso dall'azoto, quella corta e grossa è di O_{17} (P. Blackett).

PARABOLE DEL THOMSON

Parabole ottenute con neon ed altri ioni da J. J. Thomson. (F W. Aston, Isotopes, p. 24 e seg. e Tav. I, London, E. Arnold ed., 1931).

SPETTRI DI MASSA

Spettri di massa di neon, cloro, argon, kripton, idrogeno ed elio. I numeri rappresentano il valore delle masse atomiche o molecolari registrate (F. W. Aston, Isotopes, p. 35 e seg. e Tav. III, London, E. Arnold ed., 1931).

sediamo infatti solo la legge di Geiger e Nuttall, che stabilisce il legame fra la vita radiattiva e la velocità delle particelle uscenti dal nucleo, per fare da pietra di paragone alle ipotesi teoriche.

È in progresso in questo momento una classificazione delle particelle α e β, dei raggi γ emessi dal nucleo e dei protoni che si possono liberare artificialmente.

Gli spettri corpuscolari e della radiazione γ che si ottengono fanno supporre che il nucleo sia suscettibile di stati energetici ben definiti, così come gli spettri ottici fanno per tutto l'atomo.

Inoltre recenti resultati spettroscopici, che si interpretano ammettendo l'esistenza di un momento magnetico nucleare, e quindi di un moto rotatorio delle masse e delle cariche che il nucleo contiene (Cap. XII, § 7 e segg.), tendono a metter in luce la similitudine dello stato delle cariche e masse nucleari con quello delle cariche negative che formano l'atmosfera dell'atomo.

Si può quindi sperare che per analogia i criteri che hanno guidato lo studio dei meccanismi propri dell'atmosfera elettronica conducano pure a una migliore conoscenza della sistemazione energetica del nucleo.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

St. Meyer, E. Schweidler: *Radioaktivität*, Teubner, 1927.

K. Philipp, *Atomkerne*: « Geiger u. Scheel, Handb, der Phys. », XXII, p. 83.

H. Patterson: *Künstliche Verwandlung der Elemente*, Berlin, 1929.

E. Rutherford, J. Chadwick, C. D. Ellis: *Radiations from Radiactive Substances*, Cambridge, 1931.

F. W. Aston: *The Isotopes*, London, 1931.

J. J. Thomson: *Rays of positive Electricity*, London, 1913.

W. D. Harkins, A. E. Schuh: *The Frequency of Occurrence of the Disintegrative-Syntesis of Oxigen 17 from Nitrogen 14 and Helium* « Physical Review », 35, p. 809, 1930.

Capitolo III.

L' ORIGINE DEL QUANTO D' ENERGIA E LA DETERMINAZIONE DEL QUANTO D'AZIONE

a) La legge del Planck.

1. – La distribuzione dell'energia nello spettro continuo. Il corpo nero.

Sia un filamento metallico riscaldato da corrente elettrica; per esempio quello di una lampadina a incandescenza. Esaminiamone la luce emessa attraverso a uno spettroscopio. Finchè la corrente è debole, il filamento non è luminoso e l'energia raggiante è concentrata nella regione termica o ultrarossa; man mano che l' intensità della corrente che percorre il filamento cresce, esso emette uno spettro luminoso continuo, in cui da principio prevale il rosso e poi a poco per volta compaiono i colori successivi. Intanto la tonalità della luce emessa si avvicina progressivamente al bianco solare.

La composizione spettrale dell'energia irraggiata da un corpo incandescente dipende dunque dalla sua temperatura. Crescere la temperatura equivale a estendere verso il violetto lo spettro continuo del corpo incandescente.

Questo resultato qualitativo, che si può verificare molto facilmente, è stato precisato con misure d'energia radiante della massima esattezza da molti autori. Riferiamoci alle classiche esperienze condotte presso il Technische Reichsanstalt di Charlottemburg (Berlino) da O. Lummer ed E. Pringsheim. Come sorgente di radiazione essi adoperarono un cilindro vuoto scaldato elettricamente (fig. 31) la cui temperatura assoluta era misurata con un termoelemento. Uno spettrografo a prisma di fluorina, che è trasparente all'ultrarosso, analizzava la radiazione emessa nel recinto chiuso ed in equilibrio termico. Il ricevitore della radiazione era un bolometro cioè un filo di platino del diametro di 1 μ e lungo 10 mm. (resistenza 16 Ω) che veniva spostato lungo lo spettro. La sua resistenza cambiava in ragione della intensità della radiazione ricevuta e produceva in corrispondenza variazioni nell'intensità della corrente elettrica che lo percorreva. Queste variazioni, registrate da un galvanometro sensibile del tipo Du Bois-Rubens, misuravano in unità arbitrarie il valore dell'energia $E_\lambda \, d\lambda$ localizzata in una successione di intervalli spettrali piccolissimi compresi fra le lunghezze d'onda λ e $\lambda + d\lambda$.

Fig. 31 — Dispositivo per lo studio della radiazione nera. Essa si forma nell'interno del cilindro centrale scaldato elettricamente e interrotto da diaframmi. L'osservazione viene fatta attraverso la finestra a sinistra.

La lunghezza d'onda media dell'intervallo occupato dal bolometro era ricavato dalla formula di dispersione della fluorina.

Col portare i valori delle E_λ così ottenuti sopra un asse

e quelli delle corrispondenti λ sopra l'altro di un sistema di coordinate cartesiane ortogonali, Lummer e Pringsheim disegnarono le isoterme della fig. 32. In esse le regioni tratteggiate sono le bande d'assorbimento del vapor d'acqua e dell'anidride carbonica.

Fig. 32 - Isoterme del corpo nero a diverse temperature. Sull' asse delle ordinate è portata l'intensità della radiazione in unità arbitrarie.

Queste isoterme dicono che:

a) l'energia raggiante emessa da un corpo caldo e in equilibrio termico non è distribuita in modo uniforme in tutte le lunghezze d'onda del suo spettro continuo, anzi che per una determinata radiazione l'energia raggiunge un massimo.

Indichiamo con λ_m la lunghezza d'onda della radiazione in cui è localizzato il massimo dell'energia.

b) se si cambia la temperatura assoluta del corpo, la lunghezza d'onda λ_m della radiazione in cui è localizzato il massimo d'energia cambia pure.

La tabelletta VI indica quale relazione esista fra il valore di λ_m e quello della temperatura assoluta T nelle esperienze di Lummer e Pringsheim. Si vede che è soddisfatta la condizione

$$T\lambda_m = 0{,}294 \text{ cm. grad.}, \quad (1)$$

che è nota col nome di *legge dello spostamento del Wien*. Traducendola in parole diremo che la *lunghezza d'onda in cui è localizzato il massimo dell'energia spettrale è inversamente proporzionale al valore della temperatura assoluta a cui si trova il corpo che la emette*. Il valore della costante della legge del Wien è indipendente dal corpo che si considera.

Per misure dirette, sopprimendo p. es. lo spettrografo nella disposizione di Lummer e Pringsheim, oppure determinando l'area compresa fra la curva della distribuzione dell'energia e l'asse delle lunghezze d'onda, si ottiene l'*energia totale irraggiata dal corpo alla temperatura* T.

Questa da J. Stefan è stata trovata *proporzionale alla quarta potenza della temperatura assoluta del corpo diminuita della quarta potenza della temperatura assoluta dell'ambiente in cui il corpo irraggiante si trova immerso.* Se questa è T_0, si ha cioè che per ogni cm². di superficie del corpo irraggiante, nel tempo unitario ed entro l'angolo π, è emessa l'energia

$$E = \sigma \left(T^4 - T_0^4 \right) . \qquad (2)$$

TABELLA VI

T	λ_m in μ	$T\lambda_m$
1546,0	1,78	2928
1460,4	2,04	2979
1259,0	2,35	2959
1194,5	2,71	2966
998,6	2,96	2956
908,0	3,28	2980
723,0	4,08	2950
621,0	4,53	2814
	Media . . .	2940*

* μ per grado

Anche la costante σ è in prima approssimazione indipendente dalla natura del corpo irraggiante. Il suo valore più probabile è $5{,}72 \times 10^{-5}$ erg · cm^{-2} · grad^{-4} · sec^{-1}.

Abbiamo visto che la sorgente di radiazione usata da Lummer e Pringsheim è un recinto vuoto, chiuso, riscaldato e ben isolato dall'esterno.

Attraverso all'apertura per cui si compie l'osservazione non può aver luogo notevole perdita dell'energia radiante, che parte dalle pareti del forno, si propaga nello spazio vuoto da esse limitato, si riflette all'infinito da una parete all'altra rimanendo così come imprigionata per sempre fra di esse.

In questo o in modo analogo si realizza sperimentalmente il cosidetto *corpo nero*, cioè quel *sistema radiante in equilibrio termodinamico che assorbe tutte le radiazioni che riceve.* Esso costituisce il sistema ideale a cui si riferiscono le deduzioni teoriche che giustificano le leggi della radiazione termica di cui abbiamo parlato. Sarà quindi opportuno precisare le sue proprietà.

Siano due mezzi 1 e 2 in cui la radiazione ha intensità I' e I'' rispettivamente. Si chiama *potere emettente*, E, del

mezzo 2 rispetto al mezzo 1 l' intensità della radiazione che da 2 passa in 1; quindi $E = I''_2$ $(I''_2 < I'')$. *Potere assorbente A*, è invece la frazione dell' intensità della radiazione proveniente dal mezzo 1 che colpisce il mezzo 2 e che da esso è assorbita, $A = \frac{I'_2}{I'}$ $(A \leq 1)$.

Poichè la parte d'energia emessa in una data direzione da un certo volume di un mezzo è eguale alla parte che lo percorre in direzione opposta e che da esso è assorbita (principio di reciprocità dell' Helmholtz), si ha : $I''_2 = I'_2$. Segue quindi il *teorema del Kirchhoff*

$$\frac{E}{A} = I', \qquad (3)$$

la quale dice che il *rapporto del potere emettente al potere assorbente di un mezzo è indipendente dalla sua struttura e dalla sua composizione*. Infatti I', intensità della radiazione nel mezzo 1, è indipendente dal mezzo 2 a cui A ed E si riferiscono.

Pel corpo nero che assorbe tutte le radiazioni che lo colpiscono è $I'_2 = I'$, cioè $A = 1$. Quindi $E = I'$. Il *potere emettente del corpo nero è indipendente dalla sua struttura*; *è più grande di quello di qualunque altro corpo alla stessa temperatura ed è eguale all' intensità totale della radiazione emessa dai corpi che lo limitano.*

Naturalmente la locuzione di *corpo nero* non si riferisce al colore del sistema in equilibrio di temperatura con la sua radiazione. Lo stesso forno usato dai vari sperimentatori per dedurre le isoterme spettrali, se a 600°-700° non presenta radiazione visibile, sopra i 1500° ha certamente le pareti color rosso, se non incandescenti.

Fig. 33 - Isoterme del corpo grigio e del corpo nero alla stessa temperatura.

Un corpo che abbia un notevole potere riflettente o che per alcune delle radiazioni che gli pervengono

presenti assorbimento selettivo non è un corpo nero. Nel caso che il corpo indebolisca tutte le radiazioni che riceve in percentuale uguale può essere detto *corpo grigio*. La forma della curva di distribuzione dell' energia è allora simile a quella del corpo nero, salvo che le ordinate sono più basse (fig. 33). La legge del Wien vale naturalmente inalterata pel corpo grigio.

Non si conoscono corpi realmente grigi: tuttavia, se per la regione spettrale che si considera, il corpo non ha notevoli azioni selettive, dopo aver introdotte le opportune correzioni empiriche, si possono usare le stesse relazioni che valgono pel corpo nero. Quindi, conoscendo la temperatura del corpo, si prevede la composizione del suo spettro continuo e viceversa, conoscendo la distribuzione spettrale delle radiazioni e in particolare la lunghezza d'onda in cui è localizzato il massimo dell'energia radiante, si può calcolare la temperatura a cui il corpo si trova, mediante la legge del Wien.

Così per il sole, che ha il massimo della sua energia radiante a 4800 A, ricaviamo che la temperatura deve essere di circa 6000° assoluti. Molte altre temperature stellari sono state calcolate in questo modo.

Le temperature che si possono realizzare in laboratorio non superano i 4000° assoluti (elettrodo positivo dell' arco voltaico) e il massimo dell'energia radiante è in questo caso concentrato presso 7200 A. Per questo le sorgenti terrestri di radiazione che utilizzano la luce emessa per incandescenza dai solidi sono ben lontane dal riprodurre il bianco solare.

2. – La quantità elementare d' energia e il quanto d' azione.

Un' interpretazione del processo dell'emissione luminosa dai corpi in equilibrio termico deve sempre esser tale da giustificare la forma delle isoterme sperimentali ottenute da Lummer e Pringsheim e da soddisfare alle due leggi fondamentali del Wien e dello Stefan.

Il fallimento della concezione classica del processo di emissione dell'energia si è verificato, non solo nell' interpretazione degli spettri discontinui dei gas, ma anche in quella

della distribuzione e dell' ammontare totale dell' energia emessa per temperatura dai solidi.

Se si considera un solido come costituito da un insieme di oscillatori armonici semplici eccitati termicamente, nell'esprimere la condizione d'equilibrio fra energia irraggiata ed energia assorbita, si perviene alla relazione

$$I_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} k T , \tag{4}$$

dove I_ν è l'energia specifica della radiazione di frequenza ν (questo capitolo, § 3, *c*), c è la velocità della luce, k la costante del Boltzmann. Alla stessa relazione si perviene se si suppone il solido costituito di rotatori elementari.

La teoria classica della radiazione conduce cioè *necessariamente* alla legge della distribuzione dell'energia che è stata trovata da Lord Rayleigh e che da lui prende il nome.

Se partiamo dall' espressione di Lord Rayleigh per calcolare l'energia totale irraggiata da un solido a temperatura T arriviamo a un resultato assurdo. Integriamo infatti la $I_\nu \, d\nu$ per ν che varia fra 0 e ∞. Si avrà

$$E' = \int_0^\infty I_\nu \, d\nu = \frac{1}{c^2} k T \int_0^\infty \nu^2 \, d\nu = \frac{1}{3 c^2} k T \left[\nu^3\right]_0^\infty = \infty .$$

L'energia totale irraggiata ha cioè valore infinito! La legge dello Stefan dice invece che l'energia totale irraggiata da un corpo a temperatura T ha valore finito.

La relazione

$$E_\lambda = \frac{c}{\lambda^4} k T ,$$

che si ottiene dalla (4) sostituendo $\frac{c}{\lambda}$ a ν, dà valori numerici che si adattano a quelli sperimentali solo quando λ è molto grande (regione spettrale ultrarossa). Questo conduce a ritenere che la legge di distribuzione di Lord Rayleigh sia solo la forma approssimata di una legge più generale.

La ricerca di questa legge ha dato resultati soddisfacenti appena M. Planck ha avanzata l'ipotesi che gli scambi di

energia fra la radiazione e la materia avvengano *come se la radiazione di una certa frequenza fosse costituita di granuli d'energia di valore finito per quanto piccolo.* Questo valore prende appunto il nome di *quantità elementare d'energia* o, alla latina, *quanto.* Esso si può rappresentare con la relazione

$$\varepsilon = h\nu\,, \tag{5}$$

dove h è una costante universale, il cui valore numerico ricaveremo in seguito.

Un corpo emette dunque o assorbe energia di frequenza ν solo quando questa ha raggiunto il valore $h\nu$ o uno dei multipli di questa quantità elementare. Il *quanto* d'energia non ha lo stesso valore per tutte le frequenze dello spettro; piccolo per frequenze piccole, cioè lunghezze d'onda grandi, è relativamente grande per le maggiori frequenze, cioè per le piccole lunghezze d'onda.

Anche prima di conoscere il valore numerico della *costante del Planck h*, possiamo determinarne le dimensioni. Il primo membro della relazione (5) ha le dimensioni di una energia $[m\, l^2\, t^{-2}]$, il secondo, quelle di h moltiplicate per l'inverso di un tempo $[h\, t^{-1}]$. Ne segue che $[h]$ è uguale a [*energia* × *tempo*] o anche, per la: $[m\, l^2\, t^{-2}] = [h]\,[l\, t^{-1}]\,[l^{-1}]$,

$$[h] = [l]\,[m\, l\, t^{-1}]\,.$$

Cioè h ha le dimensioni di una *quantità di moto areale* (momento della quantità di moto), che come sappiamo scalarmente è il prodotto di una quantità di moto per una lunghezza ($m\, v \times l$).

A causa delle sue dimensioni si dice che h è una *quantità elementare d'azione.* La teoria quantistica è dunque sostanzialmente fondata sul *quanto elementare d'azione h*, che ha valore costante in tutti i fenomeni in cui si presenta. Il *quanto d'energia* deriva da questo e, come si è detto, ha valore variabile con la frequenza.

3. – Deduzione elementare della legge della distribuzione dell'energia secondo il Planck.

Vediamo come nell' ipotesi del Planck esposta nel paragrafo precedente si possa dedurre l' espressione generale della distribuzione dell' energia nello spettro continuo del corpo nero.

Premettiamo il teorema generale enunciato per la prima volta da L. Boltzmann: *L'entropia di un sistema in equilibrio termodinamico è direttamente proporzionale al logaritmo della sua probabilità.* La costante di proporzionalità non è altro che la costante del Boltzmann per atomo, quale resulta dalla teoria cinetica dei gas, cioè ha il valore

$$k = 1{,}371 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1}\,.$$

Se indichiamo con S l'entropia e con W la probabilità d'esistenza di un determinato sistema, la legge dei Boltzmann assume la forma

$$S = k \cdot \log W\,.$$

Precisiamo che W rappresenta il numero dei modi in cui un determinato sistema termodinamico può essere realizzato.

a) *Energia media di un portatore d'energia.*

Sia ora un insieme di N portatori d'energia (oscillatori, rotatori). Fra di essi siano distribuite P quantità elementari d' energia ε.

L'energia totale del sistema è determinata ed è uguale a $E = P\varepsilon$. Il numero dei modi in cui questi P quanti di energia sono distribuibili fra gli N portatori, essendo $N \neq P$, è eguale al numero delle combinazioni con ripetizione di N elementi della classe P. Questo è eguale al numero delle combinazioni semplici di $N + P - 1$ elementi della classe P. Quindi

$$W = \binom{N + P - 1}{P} = \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)!\, P!}\,.$$

Sarà allora

$$S = k \log \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)!\,P!},$$

o anche, perchè N e P sono numeri grandi,

$$S = k \log \frac{(N + P)!}{N!\,P!}.$$

Ora per definizione: $d\,S = \frac{d\,E}{T}$, quindi: $\frac{d\,S}{d\,E} = \frac{1}{T}$,

e

$$k \frac{d \log W}{d\,E} = \frac{1}{T},$$

o anche, per $d\,E = \varepsilon \cdot d\,P$,

$$\frac{d \log W}{d\,P} = \frac{\varepsilon}{k\,T}.$$

Se n è un numero molto grande per la formula dello Stirling è

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n;$$

quindi, si avrà

$$\log \frac{(N + P)!}{N!\,P!} = \log (N + P)! - \log N! - \log P! =$$

$$= (N + P) \log (N + P) - N \log N - P \log P.$$

Ne segue

$$\frac{d \log W}{d\,P} = \frac{N + P}{N + P} + \log (N + P) - \frac{P}{P} - \log P = \log \frac{N + P}{P}$$

e

$$\log \frac{N + P}{P} = \frac{\varepsilon}{k\,T}.$$

Passando dal logaritmo al numero si ottiene

$$\frac{N + P}{P} = e^{\frac{\varepsilon}{k\,T}} \quad , \quad \frac{N}{P} = \left(e^{\frac{\varepsilon}{k\,T}} - 1\right)$$

e, per $P = \frac{E}{\varepsilon}$, $\varepsilon = h\nu$,

$$E = \frac{N\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{N h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Un solo portatore ha quindi in media l'energia

$$u = \frac{E}{N} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{6}$$

b) *Densità d'energia.*

Consideriamo ora un cubo di lato a in cui si trova energia radiante, di lunghezza d'onda λ, in equilibrio termodinamico. Prendiamo assi coordinati paralleli agli spigoli del cubo. Un treno d'onde piane che colpisce una parete del cubo sotto gli angoli α, β, γ ha i coseni direttori $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$. Due piani d'onda successivi di questo treno tagliano sugli assi coordinati segmenti uguali a $\lambda/\cos\alpha$, $\lambda/\cos\beta$, $\lambda/\cos\gamma$.

Ragioniamo allora come se nel cubo si avesse propagazione nella direzione dei tre assi di onde di lunghezza $\lambda/\cos\alpha$, $\lambda/\cos\beta$, $\lambda/\cos\gamma$ rispettivamente. Queste colpiscono le pareti del cubo normalmente e su di esse si riflettono dando luogo, in opportune condizioni, a un sistema di onde stazionarie, i cui nodi distano l'uno dall'altro di

$$\frac{\lambda}{2\cos\alpha}, \quad \frac{\lambda}{2\cos\beta}, \quad \frac{\lambda}{2\cos\gamma}.$$

Questo avviene se esistono tre numeri interi p, q, r che soddisfano alle condizioni

$$\frac{p\lambda}{2\cos\alpha} = a \quad , \quad \frac{q\lambda}{2\cos\beta} = a \quad , \quad \frac{r\lambda}{2\cos\gamma} = a.$$

Ma

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1,$$

quindi

$$1 = \frac{\lambda^2}{4a^2}(p^2 + q^2 + r^2) = \frac{c^2}{4\nu^2 a^2}(p^2 + q^2 + r^2),$$

se $\lambda = \frac{c}{\nu}$.

Consideriamo ora p, q, r come le coordinate di un punto dello spazio (*spazio di fase*) che dista di R dall'origine. Allora

$$p^2 + q^2 + r^2 = R^2$$

e

$$\nu^2 = \frac{c^2}{4\,a^2} R^2 \quad , \quad \nu = \frac{c}{2\,a} R \quad , \quad d\,\nu = \frac{c}{2\,a} d\,R\,.$$

Se p, q, r variano di una unità per volta, lo spazio viene suddiviso in cubetti di lato e volume unitari. R congiunge l'origine con un vertice di uno di questi cubetti. Il numero dei valori di R è dunque uguale al numero dei cubetti.

Ora contare i valori di R significa contare le frequenze ν presenti, cioè, essendo $h\,\nu = \varepsilon$, contare il numero dei portatori delle frequenze ν.

Con centro nell'origine descriviamo una sfera di raggio R; essa ha in un ottante una superficie $\frac{1}{8}\,4\,\pi\,R^2$. Il volume compreso nell'ottante fra la sfera di raggio R e quella di raggio $R + d\,R$ è $\frac{1}{8}\,4\,\pi\,R^2\,d\,R$. Questo numero rappresenta anche il numero dei cubi elementari contenuti fra le due sfere; il quale è quindi

$$\frac{\pi}{2} R^2\,d\,R = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{4\,a^2\,\nu^2}{c^2} \cdot \frac{2\,a\,d\,\nu}{c} = \frac{4\,\pi\,a^3}{c^3} \nu^2\,d\,\nu\,.$$

Per ogni unità di volume il numero dei portatori di frequenze comprese fra ν e $\nu + d\,\nu$ è allora

$$\frac{4\,\pi\,\nu^2}{c^3} d\,\nu\,.$$

L'energia per unità di volume sarà quindi, tenendo conto della (6),

$$u_\nu\,d\,\nu = \frac{4\,\pi}{c^3} \cdot \frac{h\,\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot d\,\nu\,. \tag{7}$$

c) *Relazione fra densità ed energia specifica.*

Abbiamo denotato con I_ν l'*intensità specifica d'energia*, cioè l'energia di frequenza ν emessa dall'unità di superficie nel tempo 1, entro l'angolo solido unitario, nella direzione normale alla superficie.

L'energia compresa fra la frequenza ν e la frequenza $\nu + d\nu$ è quindi nel tempo dt, entro l'angolo $d\omega$, nella direzione α con la superficie $d\sigma$

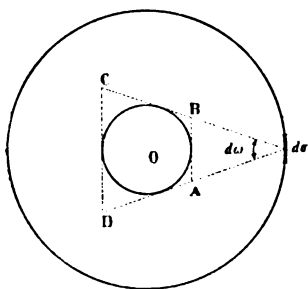
$$E_\nu \, d\nu = I_\nu \, d\sigma \, d\omega \, dt \cos\alpha \, d\nu$$

Stabiliremo ora il legame fra I_ν e u_ν.

Sia un involucro sferico di raggio R che irraggia energia verso l'interno (fig. 34). Allora se entro l'involucro si stabilisce equilibrio termodinamico, in ogni unità di volume si ha l'energia u_ν di frequenza ν. Tracciamo all'interno della sfera una sferetta di raggio $r = c \cdot dt$, ove c è la velocità della luce.

Fig. 34.

L'energia di frequenza ν contenuta al tempo t nella sferetta è

$$\frac{4\,\pi}{3} r^3 \, u_\nu \, .$$

Nel tempo $2dt$ quest'energia è cambiata. Dall'elemento $d\sigma$ di superficie nel tempo $2dt$ viene mandata sulla sfera di raggio r l'energia ($\cos \alpha = 1$)

$$2 \, I_\nu \, dt \, d\sigma \, d\omega = 2 \, I_\nu \, dt \, d\sigma \frac{\pi \, r^2}{R^2} \, ,$$

perchè $d\omega = \pi \, r^2/R^2$. Però solo una parte di quest'energia è presente nella sferetta al tempo t, una parte è già uscita e una terza non è ancora entrata. L'insieme delle tre parti riempie un tronco di cono $A\,B\,C\,D$ la cui base media è $\pi \, r^2$ e l'altezza è $2 \, r$. Nella sfera è presente la frazione

$$\frac{4\,\pi}{3} r^3 : 2 \, \pi \, r^2 \cdot r$$

e cioè $\frac{2}{3}$ dell'energia inviata da $d\sigma$. La parte rimasta nella sferetta di raggio r dopo il tempo $2\,dt$ è quindi

$$\frac{2}{3}\,2\,I_\nu\,dt\,d\sigma\,\frac{\pi\,r^2}{R^2}\,.$$

Da tutta la sfera di raggio R nel tempo $2dt$ arriva dunque e rimane nella sferetta l'energia

$$\frac{2}{3}\,2\,I_\nu\,\frac{\pi\,r^2}{R^2}\,dt\int d\sigma = \frac{2}{3}\,2\,I_\nu\,\frac{\pi\,r^2}{R^2}\,4\,\pi\,R^2\,dt = \frac{16}{3}\pi^2\,I_\nu\,r^2\,dt\,.$$

Questa deve essere uguale a $\frac{4\,\pi}{3}r^3\,u_\nu$, quindi, se $dt = \frac{r}{c}$,

$$\frac{4\,\pi}{3}\,r^3\,u_\nu = \frac{16\,\pi^2}{3}\,I_\nu\,r^2\frac{r}{c}$$

e infine

$$I_\nu = \frac{c}{4\,\pi}\,u_\nu\,. \qquad (8)$$

d) *La relazione del Planck.*

Sostituendo al posto di u_ν nella (8) il valore della (7), abbiamo l'espressione dell'intensità d'energia specifica di frequenza ν secondo il Planck. Essa ha la forma

$$I_\nu = \frac{\frac{h\,\nu^3}{c^2}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,. \qquad (9)$$

Se in questa relazione si sostituisce a ν il suo valore c/λ, ricordando che $I_\nu d\nu = -\,I_\nu\,\frac{c}{\lambda^2}\,d\lambda = E_\lambda d\lambda$, quindi, facendo astrazione, dal segno si ottiene

$$E_\lambda = \frac{c^2\,h}{\lambda^5}\cdot\frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1}$$

e, se si pone $c_2 = ch/k$ e $c_1 = c^2 h = c_2 k c$,

$$E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}. \tag{10}$$

La rappresentazione grafica di questa relazione per una temperatura T dà precisamente una curva di distribuzione corrispondente a quella che è stata ottenuta per un corpo incandescente rinchiuso in un involucro riflettente (corpo nero) in equilibrio termico con la propria radiazione, di cui abbiamo dato un saggio nel primo paragrafo di questo capitolo, pur di porre $c_2 = 1{,}432$ cm. per grado.

Per valori di λT grandi rispetto a c_2, si può sostituire nel denominatore della relazione (10) a $e^{\frac{c_2}{\lambda T}}$ il suo sviluppo in serie interrotto al secondo termine: $1 + c_2/T\lambda$; quindi si ha

$$E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{\lambda T}{c_2} = \frac{c\, k\, T}{\lambda^4},$$

e risalendo nuovamente all' intensità specifica per la frequenza ν

$$I_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} kT,$$

che non è altro che l'espressione (4) di Lord Rayleigh.

Per λT piccolo rispetto a c_2 si può invece trascurare l'unità rispetto al primo termine del denominatore della (10) e si perviene così alla relazione

$$I_\nu = \frac{h\, \nu^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{11}$$

Questa descrive fedelmente la distribuzione spettrale dell'energia nella regione visibile dello spettro (formula del Wien).

La Tabella VII confronta i resultati che si ottengono dalle formule del Wien (11) e del Planck (9) con quelli sperimentali per diverse lunghezze d'onda.

TABELLA VII.

T	$\lambda = 1{,}0959\ \mu$ (F. Paschen)			T	$\lambda = 7{,}7277\ \mu$ (F. Paschen)		
	E_λ				E_λ		
	oss.	calc.			oss.	calc.	
		Wien	Planck			Wien	Planck
1038,7	3,65	3,61	3,68	476,3	27,11	27,40	27,52
1333,4	59,3	59,14	58,97	596,2	63,39	60,87	62,39
1553,1	60,6	61,44	62,27	778,2	136,8	127,7	136,9
1628,3	252,6	252,5	249,4	987,6	242,0	213,7	242,7
				1315,6	438,1	344,4	439,2
				1597,3	604,9	433,7	601,0
	$\lambda = 8{,}85\ \mu$ (H. Rubens, F. Kurlbaum)				$\lambda = 24{,}0\ \mu$ (H. Rubens, F. Kurlbaum)		
500	13,5	16,5	12,4	523	30,3	50,6	28,8
800	53,5	60,5	50,3	773	64,3	88,9	62,5
1100	102	107,0	99,5	1023	98,3	114,5	96,7
1273	132	132	132	1273	132	132	132
1400	154	147,7	154,6	1523	167	145	167,5
1700	213,5	182,3	213,5	1773	201,5	155	202

Si noti che in alcuni casi le due formule sono equivalenti; in particolare lo sono per lunghezze d'onda più prossime alla regione visibile ($\lambda = 1{,}0959\ \mu$).

La formula del Wien cade in difetto per λ grandi, mentre quella del Planck fornisce sempre resultati corretti.

Si può vedere anche facilmente che la relazione generale del Planck per la distribuzione spettrale dell'energia rende conto della legge dello spostamento del Wien e della legge dello Stefan.

Per la lunghezza d'onda λ_m in cui nello spettro del corpo nero si ha il massimo d'intensità deve essere infatti

$$\left(\frac{d\,E_\lambda}{d\,\lambda}\right)_{\lambda=\lambda_m} = 0\,.$$

Ora

$$\frac{d\,E_\lambda}{d\,\lambda} = -5\,\frac{c_1}{\lambda^6}\cdot\frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}}-1} + \frac{c_1}{\lambda^5}\cdot\frac{e^{\frac{c_2}{\lambda T}}}{\left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}}-1\right)^2}\cdot\frac{c_2}{\lambda^2 T},$$

che è nullo per $\lambda = \lambda_m$, quindi

$$-5\left(e^{\frac{c_2}{\lambda_m T}} - 1\right) + e^{\frac{c_2}{\lambda_m T}} \frac{c_2}{\lambda_m T} = 0$$

e dividendo per $5 \cdot e^{\frac{c_2}{\lambda_m T}}$

$$-1 + e^{-\frac{c_2}{\lambda_m T}} + \frac{c_2}{5\,\lambda_m\,T} = 0\,.$$

Quest'equazione trascendente nell' incognita $\beta = \frac{c_2}{\lambda_m T} = \frac{c\,h}{k\,\lambda_m\,T}$ ha come radice: $\frac{c\,h}{k\,\lambda_m\,T} = \beta = 4{,}9651$. Ne segue che, essendo $\frac{c\,h}{k} = c_2 = 1{,}432$ cm. grad.,

$$\lambda_m\,T = \frac{c\,h}{k\,\beta} = \frac{c_2}{\beta} = \frac{1{,}432}{4{,}9651} = 0{,}288 \text{ cm. grad.} \qquad (12)$$

Questa è la costante della legge del Wien. Tale costante è molto prossima al valore dedotto dall'esperienza diretta (form. (1)).

Integriamo $I_\nu\,d\nu$ per tutte le frequenze da 0 a ∞; si ottiene l'intensità specifica totale irraggiata dal corpo

$$E' = \int_0^\infty I_\nu\,d\nu = \frac{h}{c^2}\int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,d\nu$$

e sviluppando il termine $\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ nei suoi addendi

$$E' = \frac{h}{c^2}\int_0^\infty (e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + e^{-3h\nu/kT} + \ldots\ldots)\,\nu^3\,d\nu.$$

Ogni termine di questo integrale è della forma $\int_0^\infty e^{-ax}\,x^3\,dx$, quindi è eguale a $3!/a^4 = 6/a^4$. Segue, essendo $a = nh/k\,T$,

$$E' = \frac{h}{c^2}\,6\left(\frac{k\,T}{h}\right)^4 \left\{1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \ldots\right\} = \frac{h}{c^2}\,6\left(\frac{kT}{h}\right)^4 \cdot \frac{\pi^4}{90},$$

$$E' = \left(\frac{k^4}{h^3}\,\frac{\pi^4}{c^2}\,\frac{1}{15}\right) T^4$$

Essa rappresenta precisamente la legge dello Stefan, perchè il termine fra parentesi è una costante; ed è valida quando l'ambiente che circonda il corpo si trova alla temperatura assoluta 0.

La E' rappresenta l'energia irraggiata entro l'angolo unitario; per avere l'energia totale basterà integrare $E' d\theta$ fra 0 e 2π. Quindi

$$E = \int_0^{2\pi} E' \, d\theta = \left(\frac{2 \, \pi^5 \, k^4}{15 \, h^3 \, c^2} \right) T^4, \tag{13}$$

che per confronto con la relazione sperimentale (2), in cui sia posto $T_0 = 0$, ci dice che deve essere

$$\sigma = \frac{2 \, \pi^5 \, k^4}{15 \, h^3 \, c^2} \, .$$

4. – Determinazione del valore numerico del quanto d'azione h.

Dalle due relazioni

$$c_2 = \frac{h \, c}{k} \quad , \quad \sigma = \frac{2 \, \pi^5 \, k^4}{15 \, h^3 \, c^2}$$

in cui per σ e c_2 si sostituiscano i valori sperimentali dedotti dalla legge dello Stefan per la seconda costante e dalla verifica della legge della distribuzione dell'energia per la prima, si ottiene il valore della costante k del Boltzmann per atomo, e quello del quanto d'azione h.

Infatti dall'eguaglianza

$$h^3 = \frac{2 \, \pi^5 \, k^4}{15 \, c^2 \, \sigma} = \frac{k^3 \, c_2{}^3}{c^3}$$

si ricava

$$k = \frac{15 \, \sigma \, c_2{}^3}{2 \, \pi^5 \, c} ;$$

e dall'altra

$$k^4 = \frac{15 \, h^3 \, c^2 \, \sigma}{2 \, \pi^5} = \frac{h^4 \, c^4}{c_2{}^4}$$

è

$$h = \frac{15\,\sigma\, c_2^4}{2\,\pi^5\, c^2}\,.$$

Sostituendo i valori numerici $\sigma = 5{,}72 \times 10^{-5}$ e $c_2 = 1{,}432$ si ottiene per $k = 1{,}371 \times 10^{-16}$ erg · grad^{-1} e per il quanto d'azione

$$h = 6{,}525 \times 10^{-27} \text{ erg. sec.}$$

Tuttavia il valore numerico del quanto d'azione che ormai si preferisce e che proviene da misure eseguite anche sopra altri fenomeni, è

$$6{,}547 \times 10^{-27} \text{ erg. sec.}$$

5. – L'ordine di grandezza dei quanti d'energia della gamma spettrale.

La gamma delle radiazioni che noi conosciamo è ormai molto estesa. Di essa la parte visibile è solo una piccola regione limitata praticamente dalle lunghezze d'onda 7000 A dalla parte del rosso e 4000 A dalla parte del violetto. Al di là del rosso si estende la cosidetta *regione dello Schumann* dal nome del fisico che ha ideato la tecnica per lo studio delle radiazioni ultrarosse e in questo campo ha raccolto numerosi resultati. Il limite superiore della parte di essa che è nota raggiunge qualche centinaio di micron di lunghezza d'onda e qui si raccorda per merito di ricerche condotte da Nichols e Tear, dalla sig. Glagoleva Arkadieva, ecc. con le radiazioni elettromagnetiche propriamente dette, cioè quelle che, nella lunghezza d'onda di almeno qualche metro, servono alle comunicazioni radiotelegrafiche.

Oltre 4000 A invece, fino a 1800 A circa, sta la regione *ultravioletta* fotografabile con disposizione e metodi ordinari (quarzo). Al di sotto di 1800 A comincia la *regione del Lyman*, che si estende fino a circa 400 A e per cui è necessario usare spettrografi a reticolo nel vuoto.

A questo punto si entra nella regione dei *raggi X molli* di cui le radiazioni di raccordo con quelle dei raggi X comuni sono state messe in evidenza da F. Holweck. Da lunghezze

d'onda di 1 A a quelle di 10^{-1} A abbiamo i *raggi X* che può produrre la tecnica ordinaria. E fra 10^{-2} e 10^{-3} A troviamo le radiazioni elettromagnetiche emesse dalle sostanze radiattive (*raggi* γ).

Secondo il Millikan esistono radiazioni di lunghezza d'onda ancora più piccola, che giungono sulla terra dagli spazi cosmici e che là hanno un'origine ancora non ben precisata. Essi, noti anche col nome di *radiazione penetrante*, costituiscono uno spettro abbastanza esteso la cui lunghezza d'onda media si può ritenere di 10^{-5} A.

Vogliamo renderci conto di come varia l'ordine di grandezza dei quanti d'energia corrispondenti alla lunghezza d'onda media delle singole regioni spettrali. Dalla relazione $\frac{hc}{\lambda}$ si ottengono pei singoli quanti d'energia i valori riprodotti nella Tab. VIII.

Il quanto d'energia cresce dunque lentamente nel passare dalla regione visibile a quella ultravioletta, ma subisce poi variazioni fortissime e raggiunge valori relativamente enormi pei raggi γ e per la supposta radiazione cosmica.

TABELLA VIII.

Regione spettrale		λ medie in cm	$h\nu$ medio in erg
di Schumann ..	10^{-4} - 10^{-3}	5×10^{-4}	$3,91\times10^{-13}$
ultrarossa	7×10^{-5} - 10^{-4}	$8,5\times10^{-5}$	$2,31\times10^{-12}$
visibile	4×10^{-5} - 7×10^{-5}	$5,5\times10^{-5}$	$3,57\times10^{-12}$
ultravioletta ...	$1,8\times10^{-5}$ - 4×10^{-5}	3×10^{-5}	$6,55\times10^{-12}$
di Lyman	4×10^{-6} - $1,8\times10^{-5}$	10^{-5}	$1,97\times10^{-11}$
di Holweck	10^{-7} - 4×10^{-6}	8×10^{-6}	$2,46\times10^{-11}$
raggi X	10^{-7} - 10^{-9}	10^{-8}	$1,97\times10^{-8}$
raggi γ	10^{-9} - 10^{-11}	10^{-10}	$1,97\times10^{-6}$
raggi cosmici ..		10^{-13}	$1,97\times10^{-3}$

b) L'effetto fotoelettrico.

6. – Generalità sull'effetto fotoelettrico.

Uno dei primi fenomeni, che la concezione quantistica del processo d'emissione e assorbimento della luce, proposto dal Planck, ha interpretato è l'effetto fotoelettrico.

È dovuta all' Einstein l' idea d' introdurre i quanti per esprimere la legge fondamentale di questo effetto.

In che cosa esso consista si può comprendere da quanto segue:

Se una radiazione colpisce una superficie metallica ben pulita e isolata, questa in misura più o meno grande si carica positivamente. La radiazione cioè priva gli atomi della superficie metallica di alcune delle loro cariche negative neutralizzanti.

Si può mettere in evidenza il fenomeno in modo semplice con la seguente esperienza (fig. 35). Sia un disco di zinco, perfettamente lustrato, connesso con un elettroscopio carico di elettricità negativa. Quando sul disco vengono concentrate le radiazioni provenienti da un arco con elettrodi ad es. di ferro, l' elettroscopio si scarica rapidamente. Invece se l' elettroscopio è carico di elettricità positiva quando è investito dalla radiazione dell'arco a ferro non si scarica.

Fig. 35 - Schema scolastico per la dimostrazione dell'effetto fotoelettrico.

Con una disposizione più delicata di quella descritta, ad es. collegando la lamina di zinco con un elettrometro, si potrebbe mettere in evidenza che durante l' irradiazione essa si va caricando positivamente.

Nell' esperienza descritta le radiazioni più efficaci sono le ultravioletta, di cui l'arco a ferro è ricchissimo. Infatti se sul cammino dei raggi si introduce una sottile lamina di mica, trasparente solo per la luce visibile, l'effetto è arrestato quasi completamente. Se invece si sostituisce alla mica una grossa lastra di gesso, l'effetto è ridotto di poco perchè il gesso è molto trasparente ai raggi ultravioletti.

La proprietà delle radiazioni di caricare positivamente le superficie metalliche che esse colpiscono è tuttavia generale, qualunque sia la loro lunghezza d'onda, per quanto non tutti i metalli si carichino ugualmente per le stesse radiazioni e qualche volta non si carichino affatto per radiazioni determinate.

Una disposizione più adatta a studiare l'effetto fotoelettrico e a dimostrare che esso consiste nell' estrazione di cariche negative dal metallo colpito dalla radiazione è nella fig. 36.

Fig. 36 - Disposizione per l' uso della cella fotoelettrica. Il metallo fotosensibile *M*, attraverso al galvanometro *G* e alla resistenza *R* è messo in comunicazione col polo negativo della batteria *B*. L'altro polo è connesso alla rete *E*.

Il metallo fotosensibile *M* è rinchiuso in un palloncino di vetro o quarzo *T*, in cui si ha o vuoto spinto o gas a bassa pressione. Esso sta in comunicazione con l'esterno mediante una connessione metallica saldata nella parete del palloncino. Questo porta di fronte al metallo fotosensibile un altro elettrodo, *E*, generalmente anulare e coperto da una rete a maglie molto rade e di filo sottile. L'insieme così costituito è la *cella fotoelettrica*. Fra i due elettrodi della cella viene stabilita una differenza di potenziale con una batteria d'accumulatori *B* in serie con un galvanometro *G* e una resistenza *R*.

Finchè la cella è all'oscuro non passa corrente fra il metallo fotosensibile e l'altro elettrodo. Ma appena il metallo della cella è irradiato da una sorgente di luce si stabilisce fra i due elettrodi una corrente (elettronica nelle celle a vuoto, disruptiva in quelle a gas) che il galvanometro inserito nel circuito rivela. Spesso il metallo fotosensibile è connesso con la griglia della valvola termoionica di un circuito amplificatore (fig. 37). La fig. 38 dà le caratteristiche della cella a vuoto e della cella riempita di gas.

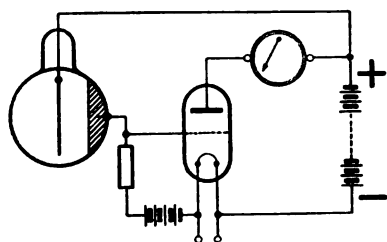



Fig. 37 - Schema di circuito per l'uso della cella fotoelettrica con valvola termoionica

L'effetto fotoelettrico può essere *normale* o *selettivo*: quando è selettivo significa che il materiale irradiato presenta una corrente di elettroni fotoelettrici massima per una lunghezza d'onda determinata della radiazione incidente.

Così pei metalli alcalini si hanno le curve della fig. 39, dove sull'asse delle x sono state portate le lunghezze d'onda, mentre su quello delle y è rappresentata l'intensità della corrente fotoelettrica per radiazione incidente d'intensità unitaria.

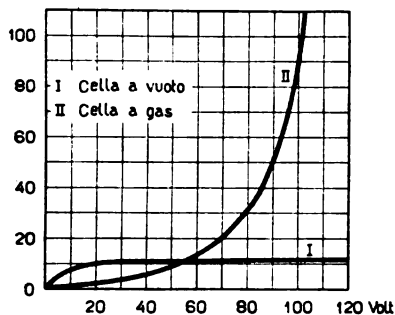



Fig. 38 - Caratteristiche della cella fotoelettrica a vuoto e a gas.

Quando l'effetto è normale, caso che per ora ci interessa in modo particolare, l'intensità della corrente fotoelettrica è direttamente proporzionale all'intensità della radiazione incidente; dipende dalla natura e dallo stato della superficie del metallo; è in relazione con la sua temperatura, con lo stato di polarizzazione e la direzione d'incidenza della radiazione

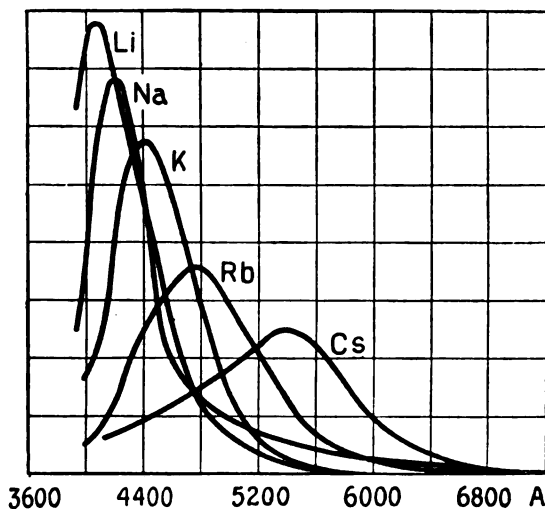



Fig. 39 - Rappresentazione dell'effetto fotoelettrico selettivo proprio dei metalli alcalini. Sull'asse delle ascisse sono portate le lunghezze d'onda in A; su quello delle ordinate l'intensità della corrente fotoelettrica.

che determina l'effetto; infine è una *funzione della lunghezza d'onda della radiazione medesima.*

In particolare *per una lunghezza d'onda superiore a una lunghezza d'onda determinata e costante per ogni metallo, il fenomeno non si manifesta.*

Una visione più completa del fenomeno si ha studiando anche la velocità degli elettroni fotoelettrici emessi dalla superficie metallica irradiata. Si trova infatti che questi escono con velocità nulla per la frequenza della radiazione per cui l'effetto fotoelettrico normale comincia a manifestarsi; ma la loro velocità va crescendo man mano che tale frequenza cresce, cioè man mano che la lunghezza d'onda della radiazione incidente diminuisce.

La relazione quantitativa fra la frequenza della radiazione incidente e l'energia con cui l'elettrone esce dal metallo fotosensibile irradiato dalla radiazione di frequenza ν è la seguente

$$h\nu = P + \frac{1}{2} mv^2, \tag{14}$$

ove h è il quanto d'azione del Planck e P è una costante per ogni metallo che subisce piccole variazioni a seconda dello stato della superficie irradiata. Questa che è la relazione fondamentale dell'effetto fotoelettrico è stata messa in evidenza da A. Einstein nel 1907.

$h\nu$ rappresenta la quantità elementare d'energia portata dalla radiazione incidente. Essa, quando è assorbita da un atomo metallico, va spesa:

1°) nello strappare l'elettrone all'atomo;

2°) nel farlo uscire dalla superficie;

3°) nell'imprimergli la velocità d'uscita v.

Il termine P è in effetto costituito di due parti

$$P = P_i + P_a ;$$

la prima corrisponde al lavoro d'estrazione dell'elettrone dall'atomo e ha sempre valore fisso per diverse lastre dello stesso metallo, varia solo da metallo a metallo; la seconda invece dipende dalla preparazione e dalla storia della superficie metallica. Essa tuttavia è solo di qualche decimo di volt, mentre P_a supera sempre il volt.

La relazione (14) giustifica perchè esista per ogni metallo una frequenza al di sotto della quale non si manifesta effetto fotoelettrico e perchè questa frequenza vari da metallo a metallo. Quando infatti l'energia della quantità elementare efficace è inferiore al lavoro d'estrazione dell'elettrone dall'atomo più quello d'estrazione dalla superficie del metallo, essa non può liberare cariche negative. Fra il metallo e l'elettrodo ausiliare non si stabilirà allora la corrente fotoelettrica di elettroni. Invece appena $h\nu$ raggiunge e supera P, allora l'effetto ha luogo al completo.

Il limite inferiore delle frequenze per cui si manifesta l'effetto fotoelettrico è dato dunque dalla relazione

$$h\nu_0 = P ,$$

che proviene dalla (14) ponendo $v = 0$.

Vediamo che l'energia assorbita nell'effetto fotoelettrico agisce come se fosse costituita di elementi $h\nu$ o quanti. Questi si possono contare; infatti se J è l'energia della radiazione assorbita dal metallo espressa in erg, il numero dei quanti sarà

$$N = \frac{J}{h\nu} .$$

A ogni quanto che viene assorbito dal metallo corrisponde la liberazione di un elettrone, purchè ν abbia superata la soglia delle frequenze utili all'effetto fotoelettrico. Quindi N rappresenta anche il numero degli elettroni liberati, come l'esperienza ha verificato.

7. – Il quanto d'azione dedotto dall'effetto fotoelettrico.

L'equazione dell'Einstein (14) per l'effetto fotoelettrico ci dice che la velocità degli elettroni che escono dalla superficie dei metalli fotosensibili è indipendente dall'intensità della radiazione monocromatica incidente. Questo resultato era stato messo in evidenza direttamente da Ph. Lenard fin dal 1902; esso non trova spiegazione nell'elettrodina-

mica classica e perciò è di grande importanza come base sperimentale per la concezione quantistica dell' energia radiante.

Dalla (14) possiamo ricavare il valore del quanto d'azione h. Se V rappresenta la tensione che imprimerebbe a un elettrone la velocità v, per la relazione $\frac{1}{2} m v^2 = eV$, la (14) si può scrivere

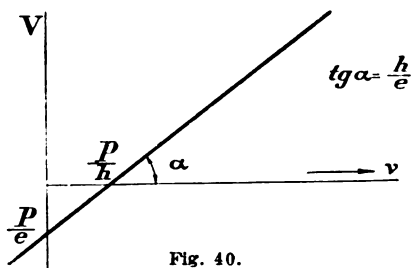
$$eV = h\nu - P ,$$

ossia

$$V = \frac{h}{e} \nu - \frac{P}{e} .$$

Questa, come funzione delle variabili (V, ν) è una retta a coefficiente angolare h/e che taglia l'asse delle V in $-P/e$ e l' asse delle ν in P/h (fig. 40).

Fig. 40.

I due punti in cui questa retta incontra gli assi coordinati variano da metallo a metallo; ma il coefficiente angolare delle rette che si ottengono con metalli diversi è lo stesso per tutti. Conoscendo e, dalla misura di $tg\alpha$, si può dunque ricavare h.

L' esperienza è stata eseguita dal Millikan nel 1916 tenendo conto di tutte le possibili perturbazioni sperimentali.

Il dispositivo schematico usato in questa ricerca è nella fig. 41. La lastra di metallo P_1, irradiata da luce monocromatica, si trova in un recipiente a vuoto altissimo e sta di fronte a un cilindro del Faraday che contiene la lastra P_2. Il sistema è inserito in una disposizione elettrometrica ad alta sensibilità e l'armatura metallica P_2 è connessa col polo negativo di una sorgente variabile di tensione. Così gli elettroni fotoelettrici uscenti da P_1 si trovano in un campo ritardatore. Il numero degli elettroni che arrivano all'elettrodo P_2 è letto al sistema elettrometrico.

Si aumenta la tensione fra P_1 e P_2 finchè la corrente

diventa nulla. La tensione $-V_0$, necessaria per ottenere questo resultato è sufficiente a frenare gli elettroni più veloci che abbandonano la lastra P_1 con velocità corrispondente: alla tensione V, più la differenza di potenziale fra le

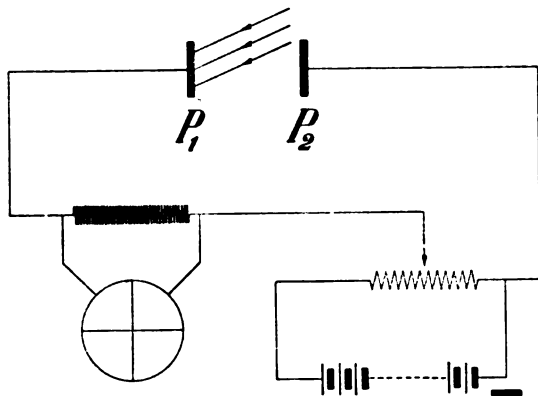



Fig. 41 - Schema della disposizione potenziometrica usata dal Millikan per lo studio dell'effetto fotoelettrico.

due superficie metalliche, K. Questa è dello stesso ordine di V_0. D'altra parte V differisce dall'energia impartita dalla radiazione agli elettroni nell'interno del metallo, per il lavoro d'estrazione P caratteristico del metallo. Quindi l'equazione generale risulta

$$-V_0 = V + K \quad , \quad V = V_0 + K = \frac{h}{e}\nu - \frac{P}{e}.$$

Per determinare h bisogna dunque misurare la tensione V_0 per la quale la corrente fra P_1 e P_2 viene annullata per diverse frequenze ν, mentre rimangono costanti tutte le altre condizioni (cioè il lavoro d'estrazione e il potenziale di contatto). In questo modo il Millikan trovò

$$\text{con sodio: } \frac{h}{e} = 1{,}375 \times 10^{-17} \text{ e con litio: } \frac{h}{e} = 1{,}379 \times 10^{-17}.$$

Per $e = 4{,}770 \times 10^{-10}$ U. E. S. si ha

$$h = 6{,}577 \times 10^{-27} \text{ erg. sec.}$$

La ricerca è stata ripetuta per altri metalli da altri autori e sono stati trovati per h valori fra 6,30 e $6,70 \times 10^{-27}$ erg. sec.

c) I raggi X.

8. – Generalità sui raggi X.

a) *Generazione e natura dei raggi X.*

Quando un fascio di raggi catodici batte sopra un ostacolo la massima parte dell'energia cinetica che posseggono le sue particelle si trasforma in energia termica. Solo un

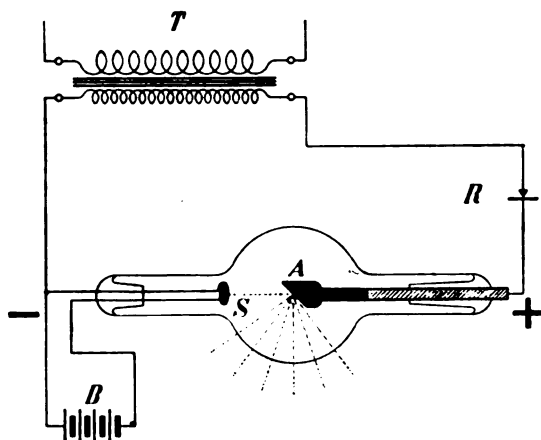



Fig. 42 - Tubo del Coolidge per la produzione dei raggi X e circuito per il suo funzionamento. Gli elettroni emessi dalla spirale di tungsteno *S*, riscaldata dalla batteria *B*, sono accelerati dalla tensione ottenuta dal trasformatore *T* sul cui circuito è inserito un raddrizzatore *R*. Gli elettroni colpendo l'anticatodo *A* danno luogo all'emissione dei raggi X.

millesimo circa dell'energia totale all'atto in cui gli elettroni colpiscono l'ostacolo materiale si trasforma in energia di natura elettromagnetica come la luce. Questa si rivela sotto forma di peculiari radiazioni che prendono il nome di *raggi X*:

I raggi X godono di proprietà notevoli:

1°) ionizzano i gas, cioè ne scindono le molecole in parti cariche di elettricità di segno opposto. La cosa si può

dimostrare facilmente esponendo un elettroscopio, carico e difeso dalle azioni elettrostatiche mediante una gabbia del Faraday, alla presenza di un tubo generatore di tali raggi.

2°) impressionano le lastre fotografiche, rendono fluorescenti certe sostanze come platinocianuro di bario, tungstato di calcio, ecc.

3°) traversano con facilità corpi che alla luce visibile o ultravioletta sono opachi. Essi hanno cioè in generale piccolo coefficiente d'assorbimento nella materia.

La natura elettromagnetica di questi raggi venne messa in evidenza dallo stesso Röntgen che li scoperse nel 1895 e trovò che non subivano deviazione per azione elettrostatica o magnetica. Una prova ulteriore di questo si ebbe quando E. Marx (1908) accertò che la loro velocità di propagazione era uguale a quella con cui tutte le onde elettromagnetiche si propagano nello spazio, cioè 3×10^{10} cm. sec.$^{-1}$ Ma l'esperienza decisiva fu eseguita, in seguito a suggerimento di M. Laue, dai mineralogisti Friedrich e Knipping.

Per giudicare se un fenomeno è di natura oscillatoria bisogna con esso ottenere fenomeni di interferenza e diffrazione.

Fenditure e reticoli per molte ragioni sono poco adatti a ottenere fenomeni di interferenza e diffrazione con raggi X ordinari. Ma il Laue pensò che esistono in natura reticoli un poco più complicati di quelli che servono nell'ottica della luce ordinaria, ma più convenienti alla radiazione X: tali sono i cristalli. Essi infatti secondo Haüy sono costituiti di molecole o atomi i cui centri sono disposti in modo regolare ai vertici di poliedri elementari (Tav. IV). Gli intervalli tra un atomo e l'altro costituiscono le maglie di questo reticolo a sviluppo secondo le tre dimensioni dello spazio. Se un fascio sottile di raggi X attraversa un cristallo debbono manifestarsi nell'interno di esso deviazioni e ritardi di fase che danno luogo all'uscita dal reticolo a un'immagine di diffrazione analoga (ma non identica) a quella che si ottiene per la luce con un reticolo a maglie quadrate.

Il Laue procedette anche al calcolo della posizione delle immagini di diffrazione per determinate strutture reticolari dei cristalli.

I mineralogisti Friedrich e Knipping con una disposizione sperimentale di cui in figura 43 è dato lo schema, non man-

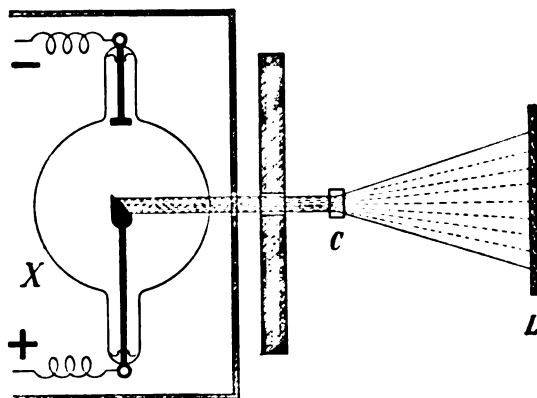



Fig. 43 - Schema della disposizione di Friedrich e Knipping per ottenere la diffrazione dei raggi X in un cristallo. *X* tubo, *C* cristallo, *L* lastra fotografica che raccoglie la radiazione.

carono di confermare i resultati teorici del Laue ottenendo con blenda di zinco sopra la lastra fotografica esposta, traccie di un'effettiva figura di diffrazione.

Venne così accertato quello che si supponeva: cioè la lunghezza d'onda dei raggi X essere circa 1000 volte più piccola di quella della luce ordinaria e ultravioletta.

Da quel momento la tecnica e la teoria delle radiazioni del Röntgen prese uno sviluppo rapido e cominciò a formarsi l'ottica di queste radiazioni.

Servigi grandissimi vennero resi da quest'ottica alla conoscenza della struttura atomica, come dimostreremo nel corso della presente trattazione (Cap. IV).

Per questa ragione crediamo opportuno prima di procedere oltre, di entrare in dettagli relativi alla tecnica dei raggi X ed enunciare le generalità dei resultati ottenuti circa la composizione della radiazione emessa da un generatore di raggi X.

b) *Diffrazione per riflessione sui cristalli.*

H. W. Bragg osservò che invece di raccogliere i raggi diffratti che hanno traversato il cristallo si poteva con notevole vantaggio adoperare i raggi diffratti lateralmente alla superficie colpita dal fascio primario.

Consideriamo con H. W. Bragg una faccia di clivaggio di un cristallo, per es. cubico, in proiezione sul piano del foglio. Essa dovrà apparire a una visione ultra-ultramicroscopica come una successione di piani solcati longitudinalmente da nodi materiali: gli atomi della sostanza cristallina (fig. 44 e Tavola IV).

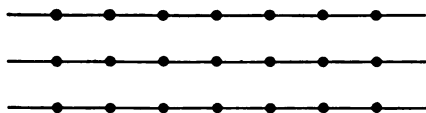



Fig. 44.

Ammettiamo di possedere un cristallo così sottile da non contenere che un'unica fila di atomi, la superficiale. Ammettiamo pure che i raggi X, procedendo con una velocità eguale a quella della luce, si propaghino nello spazio per onde *sferiche*, se la sorgente è puntiforme, o *piane*, se la sorgente si può considerare come infinitamente lontana.

Ora supponiamo che un'onda piana (fascio di raggi paralleli) vada a colpire lo strato cristallino a spessore monoatomico formando un angolo θ con la normale alla superficie. Là dove l'onda non trova nulla passa inalterata, ma quando essa incontra un atomo, questo si fa centro di un'onda sferica della stessa velocità dell'incidente, per modo che l'insieme delle onde sferiche che partono contemporaneamente dagli atomi successivi del piano cristallino inviluppano un'onda piana che si allontana dal cristallo coll'inclinazione simmetrica (*principio dell'Huyghens*) (fig. 45).

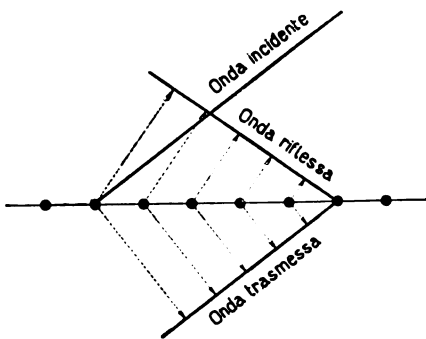



Fig. 45.

Resulta di qui che, se effettivamente si potesse in un cristallo trascurare i piani successivi al primo, il sistema cristallino a un solo piano costituirebbe uno specchio pei raggi X e l'onda riflessa seguirebbe le leggi dell'ottica geometrica.

Ma in effetto una lamina cristallina monoatomica non è praticamente raggiungibile e bisogna sempre tener conto dello spessore del cristallo.

Il secondo piano cristallino dà pure luogo a un'onda riflessa. Questa raggiunge la prima con un certo ritardo di fase. Deve verificarsi quindi interferenza fra le due onde. Per fissar le idee siano AA', BB', CC' piani successivi del cristallo (fig. 46), II' sia un raggio incidente nel nodo I'. Nella direzione $I'R$ è un raggio riflesso a cui si sovrappone il raggio $I''R$ proveniente per riflessione di $I_1I'_1$ sul piano BB'. La superficie dell'onda incidente essendo $I'K$, la differenza di cammino dei due raggi $I'R$, $I''R$ è uguale a $I'I'' - I''K = FI'' - I''K = KF$, perchè $I''F = I''I'$. Dal triangolo KFI' si ha

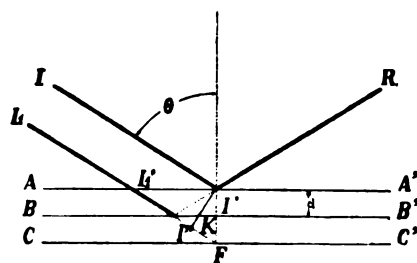



Fig. 46.

$$KF = I'F \cos\theta = 2d \cos\theta,$$

se θ è l'angolo del raggio II' con la normale alla superficie cristallina e d è la distanza fra due piani successivi del cristallo ($I'F = 2d$.)

Affinchè nella direzione $I'R$ si abbia un massimo di intensità luminosa bisogna che i due raggi $I'R$, $I''R$ siano in concordanza di fase, cioè che la loro differenza di cammino sia uguale a un numero intero di lunghezze d'onda λ. Allora

$$n\,\lambda = 2d \cos\theta$$

è la condizione cui deve soddisfare l'angolo d'incidenza del fascio in arrivo contenente la radiazione λ, perchè si abbia un fascio riflesso dalla superficie del cristallo contenente la medesima radiazione.

La differenza dunque della riflessione della luce ordinaria su uno specchio, da quella dei raggi X su una superficie cristallina a spessore non trascurabile, sta appunto in ciò che quest'ultima è selettiva, la parola potendo essere riferita sia alla radiazione come all'angolo d' incidenza. Di una radiazione si avrà cioè riflessione solo per quelle incidenze per cui è soddisfatta una delle condizioni

$$\lambda = 2d \cos \theta_1 \quad , \quad 2\lambda = 2d \cos \theta_2 \,, \quad \ldots\ldots\ldots, \quad n\lambda = 2d \cos \theta_n \,.$$

Ad ogni angolo θ si può viceversa associare una radiazione in generale unica che si riflette per $\cos\theta = \frac{n\lambda}{2d}$.

In conclusione se il fascio di raggi X è complesso e la superficie cristallina gli viene presentata con inclinazioni successivamente crescenti da 0^0 a 90^0, le radiazioni del fascio si rifletteranno successivamente ogni volta che la incontreranno coll'angolo opportuno; si rifletteranno perciò separatamente una per volta, così da disegnare su uno schermo che le raccolga e le segnali, lo *spettro dei raggi X* contenuti nel fascio.

Le condizioni di riflessione potranno ripetersi come si è visto per ogni serie di radiazioni più di una volta durante l' intera rotazione del cristallo, fra l' incidenza di 0^0 e quella di 90^0 e si avranno, come coi reticoli ottici, spettri di primo, secondo, terz' ordine, ecc.

c) *Spettrografo per raggi X.*

Il dispositivo che si usa per ottenere spettri dei raggi X è semplice. Si può pensare costruito come uno spettroscopio ordinario in cui al collimatore sono sostituite una o più fenditure per cui passa la radiazione proveniente dalla sorgente. Al posto del prisma è un cristallo (salgemma, spato d' Islanda, gesso, ferricianuro di potassio, mica) montato su un movimento d'orologeria. Esso riceve la radiazione proveniente dalle fenditure su una faccia di clivaggio abbastanza estesa, non otticamente lavorata, ma quanto più è possibile perfetta.

Invece del canocchiale, a una distanza dall'asse di rotazione uguale a quella che esso ha dalla fenditura, si pone un segnalatore di radiazione. In questa condizione si può facilmente dimostrare come lo spettro riesca puro e definito nonostante la divergenza dei raggi incidenti e le imperfezioni di struttura del cristallo.

In luogo di cristallo piano e movimento di orologeria, per presentare al fascio da analizzare una successione larga di incidenze differenti si può piegare ad arco di cerchio un cristallo flessibile come la mica (Lindemann e de Broglie) o plastico a caldo come il salgemma (Brunetti). Si può anche con Seeman far uso di un cristallo disposto contro una lama metallica che sostituisce la fenditura mentre il fascio è lasciato quasi nella sua forma divergente.

Il metodo classico con cui sono state ottenute in questi anni misure di lunghezza d'onda di precisione, rimane tuttavia quello del Bragg a cristallo rotante (o oscillante intorno a una posizione determinata) (Tav. V, n. 1).

Segnalatore di radiazione fu da principio la camera di ionizzazione (Cap. IV, § 2). Essa misura l'intensità della radiazione I, in funzione della corrente i segnalata da un elettrometro; si ha cioè $I = Ki$, dove K è una costante dipendente dal gas e dalla capacità dell'apparecchio.

M. de Broglie sostituì alla camera di ionizzazione una lastra fotografica ferma o rotante: riuscì così a registrare uno spettro che ha tutta l'apparenza di uno spettro ottico (Tav. VI).

Ambedue i metodi hanno reso utili servigi. L'uno è molto sensibile, l'altro permette registrazioni stabili. La maggior copia di materiale è stata raccolta appunto col metodo fotografico.

Per accoppiare i vantaggi della sensibilità e della stabilità A. H. Compton ha ideato un dispositivo che permette di registrare automaticamente le indicazioni dell'elettrometro connesso alla camera di ionizzazione.

Certo i difetti di sensibilità dei segnalatori di radiazione lo sperimentatore può correggere sia ponendo in opportune condizioni tutto l'apparecchio (p. es. nel vuoto, Tav. V, n. 2), sia aumentando la potenza dei generatori per la regione spettrale da esaminare.

d) *Costituzione dello spettro dei raggi X.*

In ogni modo i resultati che l'analisi della radiazione con cristallo ruotante ha offerto, qualunque sia il metodo di produzione e di registrazione, si possono riassumere così:

Un fascio di raggi X è composto:

1°) di radiazioni comuni a tutti gli anticatodi. Esse si succedono con continuità e però costituiscono uno spettro *continuo*, simile allo spettro emesso dai corpi incandescenti.

2°) una successione discontinua di radiazioni diverse da anticatodo ad anticatodo; caratteristiche cioè dell'elemento su cui batte il fascio elettronico, come sono caratteristiche del sodio le righe gialle del suo spettro o del litio la riga rossa che esso emette quando è introdotto nella fiamma. Queste radiazioni costituiscono lo *spettro di righe* dei raggi X (Tavola VI).

Fig. 47 - Fotometria delle radiazioni emesse da anticatodi di tungsteno e molibdeno alla tensione di 43 kw. Le radiazioni caratteristiche K del tungsteno non sono eccitate.

Ci occuperemo in seguito dello spettro discontinuo e caratteristico dei raggi X (Cap. IV, §§ 7, 8, 9). Segnaliamo per ora alcune particolarità dello spettro continuo che sono interessanti per lo scopo che ci proponiamo.

Dalla fig. 47 si vede che lo spettro continuo presenta una distribuzione di intensità non uniforme nelle varie lunghezze d'onda, ma piuttosto in certo modo analoga a quella dello spettro ottico dei corpi solidi incandescenti. Esso cioè possiede un massimo per una determinata radiazione a lunghezza d'onda λ_m. Ora è

stato trovato che fra la tensione V applicata agli estremi del tubo generatore e λ_m esiste una relazione semplice, come fra la temperatura assoluta e la lunghezza d'onda in cui è localizzato il massimo dell'energia nello spettro ottico. Precisamente è

$$V \lambda_m = \text{costante}.$$

Non scriviamo il valore della costante, che fin qui è stata determinata solo per pochi valori di V a causa della difficoltà di procedere a verifiche sperimentali esatte in questo campo.

9. – Il limite dello spettro continuo dei raggi X e una nuova misura del quanto d'azione.

Il processo per cui lo spettro continuo dei raggi X viene emesso si può schematizzare come segue:

Le particelle catodiche che colpiscono il materiale anticatodico, naturalmente non si arrestano alla sua superficie. Sappiamo che fra nucleo e nucleo esistono intervalli relativamente notevoli rispetto alle dimensioni elettroniche. Nessuna difficoltà possiamo quindi trovare nel pensar che tali particelle penetrino negli interstizi nucleari, così come abbiamo ammesso che avvenga per i raggi α che attraversano la materia. In questa penetrazione deve per le particelle catodiche aver luogo un fenomeno analogo a quello che abbiamo riscontrato appunto per i raggi α (Cap. II, § 4).

Sotto l'azione della carica nucleare, tanto maggiore sempre di quella elettronica, nell'interno dell'atomo gli elettroni devieranno dal loro percorso originale e si piegheranno in archi iperbolici più o meno fortemente a seconda della loro distanza dal nucleo. Si avrà cioè nello strato anticatodico meno profondo la *diffusione* delle particelle catodiche.

Ora gli elettroni percorrenti orbite curvilinee sono dotati di accelerazione e secondo l'elettrodinamica classica essi debbono emettere onde elettromagnetiche. Il fenomeno della diffusione elettronica nella materia sarà quindi accompagnato da uno spettro continuo di radiazioni. La molteplicità delle orbite e delle accelerazioni presenti giustifica il

formarsi di una successione continua di frequenze. Seguendo questo principio e con poche ipotesi additive H. A. Kramers potè giustificare non solo la presenza, ma anche la distribuzione d'energia e una caratteristica specifica dello spettro continuo dei raggi X: *l'esistenza di un limite delle sue radiazioni situato dalla parte delle lunghezze d'onda più piccole cioè delle frequenze più grandi.*

Esso si avrà quando *tutta* l'energia dell'elettrone si trasforma in radiazione elettromagnetica.

L'energia di cui sono dotati gli elettroni che bombardano l'anticadoto è eV. Se ν_0 è la frequenza limite dello spettro continuo deve essere

$$eV = h\nu_0 .$$

Ossia, se V è dato in kilovolt, e λ in A,

$$h = \frac{eV\lambda}{300\,c}\,10^{-5} =$$

$$= 5{,}3 \times 10^{-28}\, V\lambda .$$

Se esaminiamo la spettrografia 47 e quelle della fig. 48 vediamo infatti che lo spettro continuo dei raggi X, a differenza di quello delle radiazioni provenienti da un corpo incandescente, taglia l'asse delle lunghezze d'onda in un punto ben definito e diverso a seconda della tensione applicata agli elettrodi del tubo generatore.

Fig. 48 - Fotometria dello spettro continuo ottenibile da anticatodo di tungsteno a diverse tensioni.

Ora coi dati relativi alle curve della fig. 48 si può verificare che: *il rapporto* $\frac{eV}{\nu}$ *ovvero il prodotto* $5{,}3 \times 10^{-28} \cdot V\lambda$ *hanno sempre valori uguali, identificabili col valore già noto del quanto d'azione* (Tab. IX).

Le singole curve della fig. 48 sono state ottenute con l'analisi spettrale di tutte le radiazioni emesse dal tubo ge-

neratore mediante lo spettrografo a rotazione, quando al tubo è applicata una tensione determinata.

TABELLA IX.

Tensione in kilovolt	λ limite in A	h in erg. sec.
20	0,615	$6{,}52 \times 10^{-27}$
25	0,490	6,49
30	0,405	6,44
35	0,355	6,59
40	0,310	6,57
50	0,250	6,63
	Media	$6{,}54 \times 10^{-27}$

A un resultato analogo si perviene se si tiene fisso il cristallo analizzatore e si eleva progressivamente la tensione applicata agli elettrodi. La radiazione della lunghezza d'onda corrispondente a quella diffratta dal cristallo nella posizione in cui si trova, comincia a comparire solo quando la tensione ha raggiunto un valore determinato e fisso, cioè sempre lo stesso per ognuna delle radiazioni che si considera (fig. 49). Da quel momento in poi l'intensità della radiazione continua a crescere in modo prossimamente lineare.

Fig. 49 - Intensità di diverse radiazioni per tensioni crescenti.

Anche la tensione V per cui compare la radiazione di frequenza ν è sempre tale che $\frac{eV}{\nu} = h$.

L'osservazione del limite dello spettro continuo dei raggi X e della tensione a cui una sua radiazione si presenta offre così un altro modo di determinare con molta accuratezza il quanto d'azione.

Resultati ottenuti da vari sperimentatori sono riportati nella Tabella X.

TABELLA X.

	Tensione in kw.	Cristallo	Anticatodo	h in erg. sec.
Duane e Hunt ..	25-39	Calcite	W	$6,50 \times 10^{-27}$
Webster	23-40	Calcite	Rh	6,55
Ulrey...........	20-50	Calcite	W	6,54
Müller	15-28	NaCl	Cu Ag Pb Pt	6,57
Blake e Duane .	40	Calcite	W	6,558
Wagner	4,5-10,5	KCl,NaCl	Cu Pt	6,53

d) I quanti come corpuscoli.

10. – L'effetto Compton.

Molti fenomeni ci hanno portato ad isolare il quanto di energia all'atto dell'emissione e dell'assorbimento nella materia. Ci possiamo ora domandare se quest'individuo energetico si conservi anche durante la propagazione nello spazio e se durante questa propagazione si possa considerare alla stessa stregua di un corpuscolo materiale dotato di una propria quantità di moto.

La risposta a questa domanda si avrà solo se riusciamo a riconoscere che esso può dar luogo a fenomeni retti da leggi identiche a quelle che reggono le collisioni fra particelle di massa e velocità determinate.

L'urto fra due quanti d'energia radiante in questo modo dovrà giustificare le leggi d'interferenza fra le onde, che valgono per la luce. Tuttavia si sono incontrate difficoltà non trascurabili per accordare le conoscenze dell'ottica ondulatoria con la struttura corpuscolare dell'energia.

Invece dove la ricerca è stata coronata da successo brillante e decisivo è nella reazione fra quanto ed elettrone. Il processo di questa reazione è stato messo in evidenza da A. H. Compton, che nel 1924 dimostrò appunto come pei suoi effetto esso possa paragonarsi alla collisione fra due corpi elastici: il quanto incidente dotato di velocità c, energia cinetica $h\nu$ e quantità di moto $\frac{h\nu}{c}$ nella direzione di propagazione; e l'elettrone considerato in riposo e libero da legami atomici

(energia di legame trascurabile di fronte ad $h\nu$). Per sostanze a basso numero atomico e radiazioni incidenti della regione dei raggi X, queste condizioni sono verificate.

Conseguenza di questo urto *sui generis* è una deviazione del quanto, ossia una diminuzione della sua quantità di moto e della sua energia. Pel principio della conservazione delle quantità di moto l'elettrone invece acquista velocità (fig. 50) e si allontana dalla sua posizione di riposo. La bilancia delle energie richiede a sua volta che l'energia perduta dal quanto sia compensata dall' acquisto di forza viva eguale da parte dell' elettrone. Il calcolo condotto seguendo questa traccia e l' esperienza eseguita per la prima volta dallo stesso Compton forniscono i seguenti resultati:

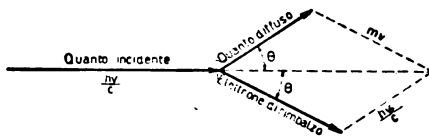



Fig. 50 - Schema per l'applicazione del principio delle quantità di moto alla collisione fra un quanto di radiazione e un elettrone libero.

1°) Poichè variazione d'energia del quanto significa variazione di frequenza, il quanto diffuso nella direzione θ rispetto al fascio primario ha frequenza inferiore a quella del quanto da cui deriva, cioè lunghezza d'onda superiore. L'aumento $d\lambda_\theta$ della lunghezza d'onda in A [1] è

$$d\lambda_\theta = 0{,}0484 \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2},$$

vale a dire è indipendente dal corpo diffusore e dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Per $\theta = 0^0$, $d\lambda_\theta$ ha valore nullo, per $\theta = 180^0$ raggiunge 0,0484 A. Quindi per λ grandi tale variazione è solo una piccola frazione della lunghezza d'onda incidente, ma diventa un multiplo di essa

---

[1] Le relazioni fondamentali dell' effetto Compton si deducono in modo facile. Riferendoci alla fig. 50 possiamo scrivere per le quantità di moto

$$(m v)^2 = \left(\frac{h \nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h \nu_\theta}{c}\right)^2 - \frac{2 h^2}{c^2} \nu \nu_\theta \cos \theta \qquad (\cdot)$$

per λ prossime alla lunghezza d'onda media dei raggi γ (0,022 A). Ora esiste effettivamente una radiazione diffusa dalla materia, spostata dalla posizione della radiazione primaria (fig. 51, B), che, indipendentemente dalla natura del radiatore secondario e dalla λ della radiazione primaria, segue la legge teorica del Compton con approssimazione dal 2% all' 1%.

Importa notare che esiste anche una radiazione diffusa non spostata (fig. 51, A), la cui lunghezza d'onda corrisponde cioè esattamente a quella della radiazione del fascio primario. L' intensità relativa delle due radiazioni varia col numero atomico dell'elemento diffusore. La radiazione non spostata è debole per elementi leggeri mentre l'altra è intensa; man mano che il numero atomico cresce l' intensità della radia-

---

e per le energie

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu - h \nu_\theta . \qquad (\cdot\cdot)$$

Eliminando mv dalla $(\cdot)$ per mezzo della $(\cdot\cdot)$ otteniamo

$$\nu - \nu_\theta = \frac{h}{2 m c^2} (\nu^2 + \nu_\theta^2 - 2 \nu \nu_\theta \cos \theta) .$$

Ma $\nu = \nu_\theta + d \nu_0$ e in prima approssimazione $\nu^2 = \nu_\theta^2 + 2 \nu_\theta d\nu_\theta$ quindi

$$d \nu_\theta = \frac{h}{m c^2} [\nu_\theta^2 (1 - \cos \theta) + \nu_\theta d \nu_0 (1 - \cos \theta)] ,$$

ossia

$$d \nu_\theta \left[1 - \frac{2 h}{m c^2} \nu_0 \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}\right] = \frac{2 h}{m c^2} \nu_\theta^2 \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} .$$

Possiamo nel primo membro trascurare $\frac{2 h}{m c^2} \nu_0 \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}$ rispetto a 1, quindi

$$d \nu_\theta = \frac{2 h}{m c^2} \nu_\theta^2 \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} \qquad (\cdot\cdot\cdot)$$

o traducendo in lunghezze d'onda

$$d \lambda_\theta = - \frac{2 h}{m c} \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} .$$

Sostituendo ad h, m, c i loro valori numerici si ha per la costante di questa relazione $2 \times 0{,}0242 \times 10^{-8}$ cm. Quindi in A si otterrà la relazione del testo.

zione spostata diminuisce a tutto vantaggio di quella non spostata. Ad esempio con rame e argento la radiazione diffusa spostata non è segnalabile nemmeno per esposizioni prolungate oltre i limiti normali.

Fig. 51 - Curve fotometriche dello spettro ottenuto da diffusori di litio e alluminio con radiazioni del molibdeno. La riga A è quella non spostata, la B quella spostata secondo l'effetto Compton.

La presenza dei due tipi di radiazione diffusa indica che la diffusione dei raggi X nella materia non ha luogo con processo unico e che quello dovuto all' effetto Compton è solo una frazione dell'altro nella massima parte dei casi. Al processo classico di diffusione abbiamo accennato alla fine del Cap. I (§ 10).

2°) La direzione θ' secondo cui l'elettrone diffusore rimbalza dalla sua posizione di riposo soddisfa alla condizione (1)

$$tg\,\theta' = -\frac{1}{1+\alpha}\cdot\frac{1}{tg\,\frac{\theta}{2}},$$

ove $\alpha = \dfrac{0{,}0242}{\lambda}$, cioè mentre i quanti diffusi stanno fra 0°

---

(1) Per ottenere la relazione che lega l'angolo di diffusione θ del quanto a quello θ' di rimbalzo dell'elettrone, alla relazione (•) fra le quantità di moto, aggiungiamo l'altra

$$\left(\frac{h\nu_\theta}{c}\right)^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + (mv)^2 - 2\,mv\cdot\frac{h\nu}{c}\cdot\cos\theta'.$$

Sommando questa con la (•) si ottiene

$$mv\cos\theta' = \frac{h}{c}\,(\nu - \nu_\theta\cos\theta)\,.$$

D'altra parte osserviamo che per una nota relazione fra angoli e lati di un triangolo (fig. 50) è

$$-\,mv\cdot\text{sen}\,\theta' = \frac{h}{c}\,\nu_\theta\,\text{sen}\,\theta$$

e 180°, gli elettroni corrispondenti partono in direzioni comprese fra 270° e 360°. Quando la direzione di diffusione è la $\theta = 0°$, l'elettrone che dovrebbe rimbalzare a 270° ha velocità nulla: infatti $d\lambda_0$ è nullo, e il quanto non perde energia nella diffusione; quando invece $\theta = 180°$ l'elettrone rimbalza in avanti con velocità massima; infatti il quanto che lo genera ha allora la massima perdita d'energia (fig. 52). Nella fig. 52 è anche rappresentata la distribuzione dell'intensità della radiazione diffusa intorno al radiatore.

Un'esperienza eseguita da Compton e Simon col metodo della nebbia del Wilson verifica queste particolarità teoriche dell'urto fra un quanto e un elettrone. Un fascio di raggi X veniva fatto penetrare nella camera di ionizzazione del dispositivo del Wilson (Cap. II, § 4). In un qualunque diffusore gassoso i raggi X producono elettroni di origine fotoelettrica in grande quantità. Questi però quando escono dall'atomo hanno energia cinetica dell'ordine di grandezza dell'energia del quanto che li ha liberati. Il loro cammino è quindi costante e notevole.

Dividendo quindi membro a membro le precedenti si ha

$$\operatorname{tg} \theta' = -\frac{\nu_\theta \operatorname{sen} \theta}{\nu - \nu_\theta \cos \theta}.$$

Ma ricordando che $\nu = \nu_\theta + d\nu_\theta$

$$\operatorname{tg} \theta' = -\frac{\nu_\theta \operatorname{sen} \theta}{d\nu_\theta + \nu_\theta (1 - \cos \theta)} = -\frac{\nu_\theta \operatorname{sen} \theta}{d\nu_\theta + 2\nu_\theta \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}}$$

e sostituendo a $d\nu_\theta$ il suo valore (•••)

$$\operatorname{tg} \theta' = -\frac{1}{1 + \frac{h}{mc^2}\nu_\theta} \cdot \frac{\operatorname{sen} \theta}{2 \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}},$$

da cui

$$\operatorname{tg} \theta' = -\frac{1}{1 + \frac{h}{mc\lambda}} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \frac{\theta}{2}} = -\frac{1}{1 + \frac{0{,}0242}{\lambda}} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \frac{\theta}{2}}$$

e quindi la formula del testo.

Invece gli elettroni di rimbalzo hanno velocità inferiore a quella dei fotoelettrici e percorrono per azimut crescenti sempre più piccolo cammino nel gas.

Si ha quindi un criterio sufficiente a distinguere gli uni dagli altri.

Fig. 52 - La linea (1-10) rappresenta la direzione del fascio incidente, la (1-7) la posizione di una lastrina sottile diffondente. Le due curve superiori danno in coordinate polari la distribuzione dell'intensità $\frac{I_\theta}{I_0}$ e la variazione della lunghezza d'onda, $d\lambda_\theta$, intorno al diffusore; la terza curva (inferiore) dà invece la distribuzione delle velocità degli elettroni di rimbalzo. I numeri indicano le direzioni corrispondenti del raggio diffuso e dell'elettrone di rimbalzo generato all'atto della diffusione.

Ora Compton e Simon riuscirono a ottenere fotografie che presentavano traccie contemporanee dell'elettrone di rimbalzo, creato da un quanto incidente $h\nu$, e del fotoelettrico liberato dal quanto diffuso $h\nu_\theta$ (fig. 53).

La tangente tracciata all'inizio della traiet-

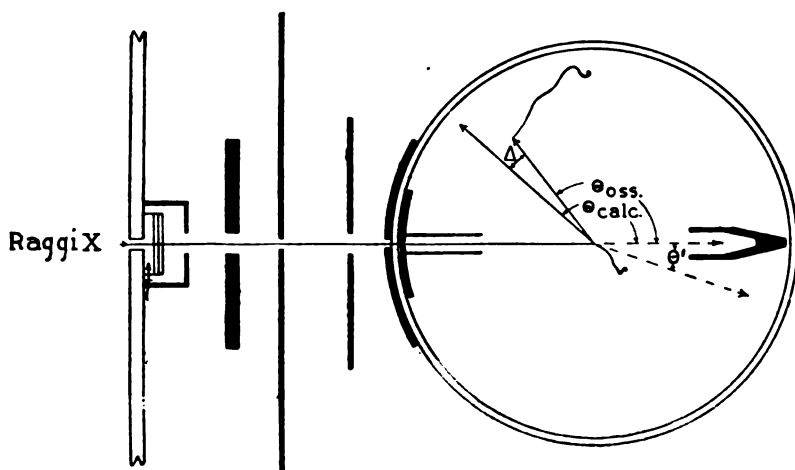



Fig. 53 - Schema della disposizione per l'esperienza di Compton e Simon. La tangente all'origine della traccia dell'elettrone rimbalzante forma con la direzione del quanto incidente l'angolo ϕ'. La linea che congiunge il punto in cui ha luogo la collisione con l'elettrone alla traccia del fotoelettrone prodotto dal quanto diffuso fornisce l'angolo θ. $\Delta\theta$ è la differenza fra il valore osservato di θ e quello calcolato.

toria dell'elettrone di rimbalzo dà la sua direzione iniziale. La retta che congiunge l'inizio della traccia dell'elettrone di rimbalzo a quella del fotoelettrone dà la direzione della radiazione diffusa. In 18 casi su 38 la misura degli angoli θ, θ' ha permesso di affermare con l'incertezza di 20^0 che la direzione di diffusione è legata a quella di rimbalzo dalla relazione prevista dalla teoria dell'urto elastico fra elettrone e quanto. Questo numero di osservazioni è 4 volte quello che si dovrebbe avere se la coincidenza fosse puramente casuale.

11. – L' intensità luminosa come dato statistico.

Nella teoria ondulatoria l' intensità luminosa dipende dal quadrato dell'ampiezza d'oscillazione delle vibrazioni in cui la radiazione che si considera può essere analizzata. Disporre uno schermo a una certa distanza da un radiatore equivale in essa a sottoporlo all'azione di un campo di forze elastiche che ne mettono in moto le particelle per oscillazioni armoniche semplici. Nella teoria quantistica significa invece sottoporlo al bombardamento di granuli energetici. Mentre quindi nella teoria classica l'energia raccolta da ogni unità di superficie dello schermo è rigorosamente costante, finchè tale rimane la distanza dalla sorgente, nel caso attuale il numero di quanti raccolti da ogni unità della superficie non sarà sempre la stessa. Si avrà solo che la media dei valori energetici conteggiati nelle diverse unità di superficie è uguale all' intensità che si ricava nell' ipotesi ondulatoria della luce.

Tutte le leggi che reggono il valore dell' intensità luminosa al variare della distanza dalla sorgente e della inclinazione del raggio luminoso rispetto allo schermo (legge del Lambert) rimarranno tuttavia le stesse che ha verificato l'esperienza. Esse assumono però nel nuovo punto di vista un significato statistico.

Questo concetto è illustrato bene dal modo come è costituita l' immagine di un oggetto riprodotta da una lastra fotografica. Le sfumature d'annerimento sono dovute al maggiore o minor numero di granuli d'argento che sono stati

liberati dalla luce incidente per ogni unità di superficie. Prima della formazione dell' immagine latente e dello sviluppo, la gelatina sensibile della lastra conteneva una uniforme e fitta distribuzione di granuli di bromuro d'argento. Se ogni quanto di luce che riesce a colpire un granulo di bromuro d'argento lo altera, la probabilità di tali alterazioni aumenta in proporzione diretta del numero di quanti che pervengono in egual tempo sull'unità di superficie della lastra; così come la probabilità che ha un tiratore di colpire un bersaglio, aumenta coll'ampiezza e la ricchezza della rosa di pallini che parte dalla bocca del suo fucile.

Esiste una disposizione sperimentale che è stata ideata di recente da B. Rajewski e che giudichiamo suggestiva per illustrare la concezione statistica dell'intensità luminosa, e della grandezza da cui essa dipende. Tale è il *contatore di fotoni* che serve per la determinazione di valori dell' intensità luminosa che sfuggono ai metodi ordinari di ricezione, la pila termoelettrica e la cella fotoelettrica. Queste infatti funzionano solo con grandi numeri di quanti (dell' ordine di 10^3) e perciò il carattere statistico delle loro determinazioni è mascherato. Il fotocontatore che può rivelare anche 12 quanti emessi da una sorgente di luce è invece più adatto allo scopo.

Fig. 54 - Circuito schematico per il foto-contatore a filo.

Esso consiste nella modificazione di un dispositivo che in questi ultimi tempi ha servito a studiare i raggi cosmici.

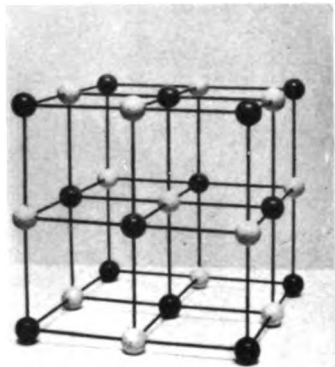
Nell' interno di un cilindro di metallo è stata introdotta una sostanza a forte sensibilità fotoelettrica e sulla parete praticata una finestra coperta di vetro o quarzo. Sull' asse del cilindro sta un sottile filo di

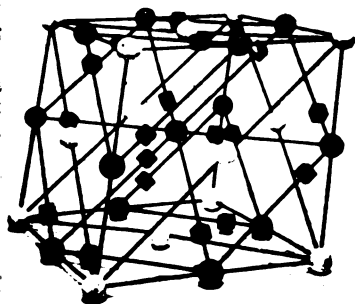
acciaio ossidato sostenuto da tappi isolanti. Nel cilindro la pressione non supera i 4 cm. di mercurio. La parete di esso sta connessa col polo negativo di una batteria a potenziale elevato di cui l'altro polo è a terra (1000-1500 V). Il filo d'acciaio si trova in comunicazione con la terra attraverso a una resistenza dell'ordine di 10^9-10^{10} Ω (fig. 54). Il valore del potenziale applicato al tubo metallico è scelto in modo che fra di essa e il filo non si stabilisca una scarica continua spontanea.

Tuttavia siccome sulle pareti del cilindro arrivano o raggi cosmici o radiazioni γ dovute a radiattività atmosferica e terrestre queste liberano elettroni che attraversando lo spazio gassoso a gran velocità ionizzano le molecole che incontrano aprendo la strada a una scarica rapida che subito si arresta.

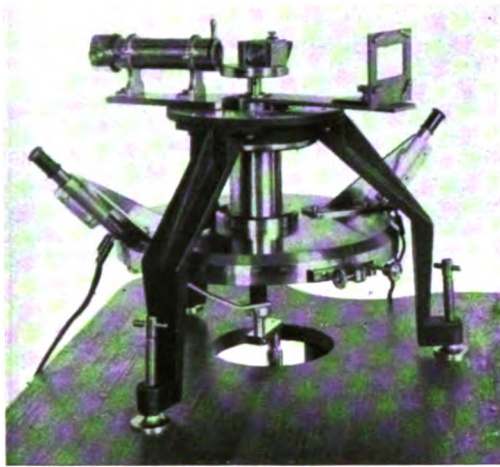
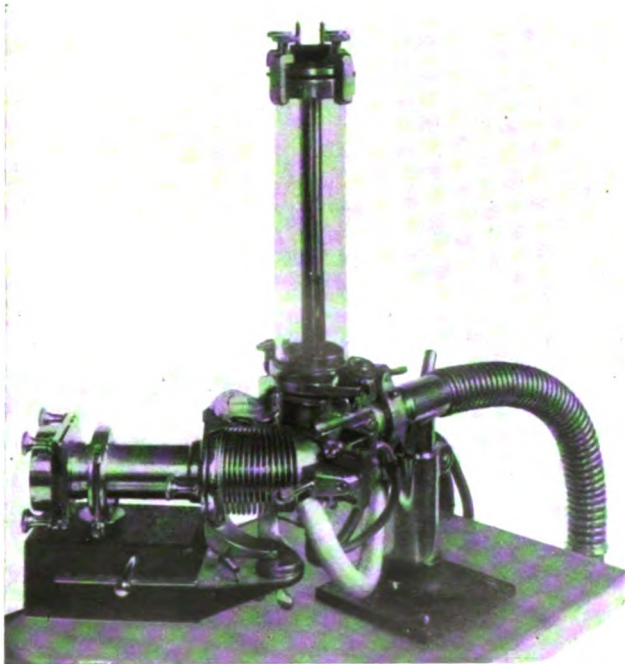
L' impulso di corrente può esser rivelato dalla deviazione dell'ago di un elettrometro connesso al filo. Oltre questi impulsi, che diremo spontanei, altri si possono ottenere inviando luce attraverso alla finestra di quarzo, purchè il metallo che riveste l' interno del cilindro abbia sensibilità fotoelettrica per le radiazioni usate. Gli impulsi di corrente possono in questo caso diventare troppo numerosi per un elettrometro dotato sempre di una certa inerzia. Esso è sostituito allora da un circuito amplificatore che alimenta un altoparlante o il circuito di un apparecchio registratore (vedi disposizione pel contatore a punta del Geiger, Cap. II, § 8). La differenza fra gli impulsi totali e quelli spontanei misura l' intensità della radiazione mandata attraverso alla finestra.

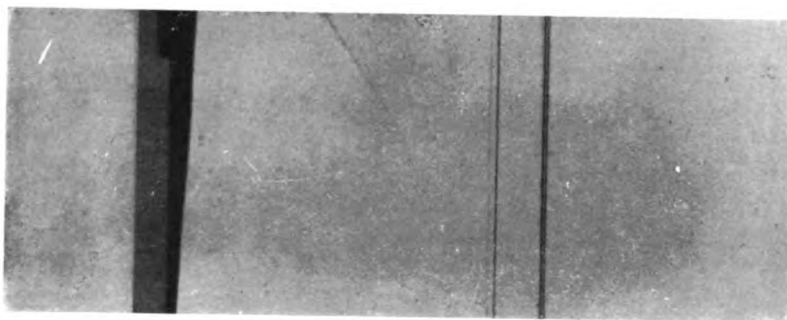
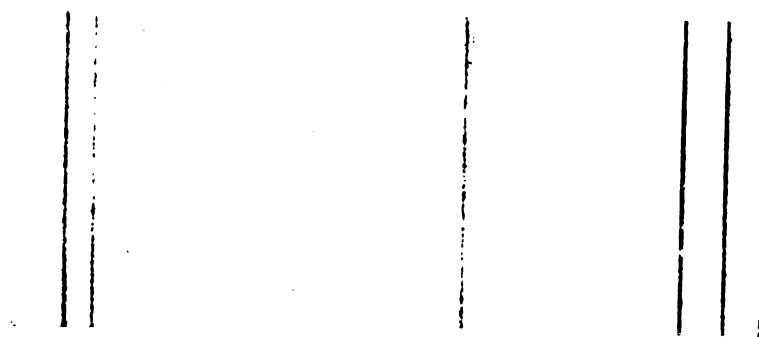
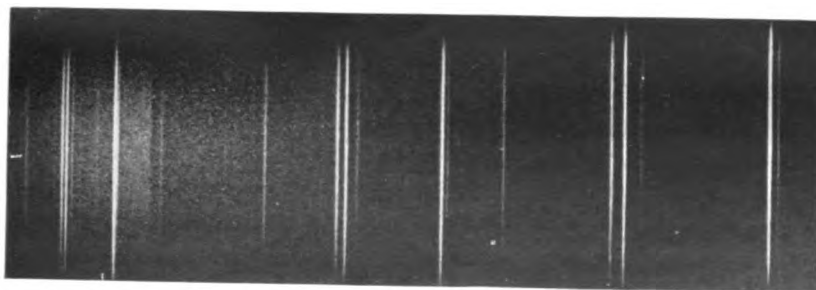
Se il conteggio viene eseguito per periodi brevi (ad esempio di un minuto per volta) si trova che essi scartano l'uno dall'altro più di quanto consentano gli errori sperimentali. Solo in un conteggio molto prolungato il valore per minuto coincide colla media dei valori ottenuti durante il conteggio multiplo per periodi brevi. Ad esempio contando per 30 minuti di seguito si hanno 1272 scariche e quindi per minuto 42,4. Contando invece per periodi di due minuti si ottengono scarti dal valor medio che raggiungono anche il 17,9%.

STRUTTURE CRISTALLINE
(H. W. BRAGG)

N. 1 - *Salgemma* (NaCl). Le palle bianche rappresentano Na^{+} (o Cl^{-}), le nere Cl^{-} (o Na^{+}). Struttura cubica. Le distanze dal centro di un ione a quello del suo vicino è 2.81 A.

N. 2 - *Salgemma* rappresentato con sfere in contatto per indicare la regione approssimativa occupata da ogni ione nella struttura cristallina. Sfere nere Na^{+}, bianche Cl^{-}.

N. 3 - *Calcite* ($CaCO_3$). Palle bianche Ca^{+2}, nere C, piccoli cubi O. La distanza fra i centri degli atomi di ossigeno e calcio è 2.3 A e quella fra due di ossigeno è 2.55 A.

N. 4 - *Calcite.* Ioni di Ca^{+2} (sfere nere) e gruppi CO_3^{-2} corrispondono nella loro posizione a sodio e cloro del salgemma; il cubo è però distorto in un romboedro.

SPETTROGRAFI PER RAGGI X

N. 1 - Spettrografo schematico per raggi X
a lunghezza d'onda media (H. Seemann).

N. 2 - Spettrografo a vuoto e relativo tubo per la produzione
di raggi X molli secondo Seemann.

SPETTRI D'EMISSIONE DEI RAGGI X

N. 1 - Spettro K del rodio (M. de Broglie).

N. 2 - Spettro K del tungsteno: si vede nel III ordine la separazione delle righe β_1 e β_3 ottenuta per la prima volta da H. Seemann (Zeitschrift f. Phys., 73, p. 87, 1931).

N. 3 - Spettro L del platino in tre ordini successivi secondo H. Seemann (Ann. d. Phys., V. F., Bd VI, N. 1, 1930).

Per 10 minuti di conteggio lo scarto è già ridotto a 3,8%. Questi scarti del valor medio sono caratteristici dei fenomeni retti dalle leggi del caso, come deve essere la ricezione su una superficie se la luce arriva per quanti.

Naturalmente quanto abbiamo detto per i contatori di fotoni è forse valevole pure pei soliti contatori di raggi cosmici. Abbiamo però preferito citare i primi poichè ancora esiste qualche incertezza sulla natura della radiazione che proviene dagli spazi interstellari, per quanto il Millikan ritenga che essa consista veramente di radiazioni e non di elettroni velocissimi.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

K. Schaum: *Photochemie und Photographie* in « G. Bredig, Handb. d. Anog. Chemie », Bd IX, Leipzig, 1908.

M. Planck: *Wärmestrahlung*, Berlin, 1927.

W. Wien, C. Muller: *Wärmestrahlung* in « Wien-Harms, Handb. d. Exp. Phys. » ; Bd IX, T. I., Leipzig, 1929.

B. Gudden: *Lichtelechtrische Erscheinungen*, Berlin, 1928.

A. H. Compton : *The corpuscolar Properties of Light*, « Phys. Rev. Suppl. », Vol. I, p. 74, 1929.

B. Rajewski: *Ueber einen empfindlichen Lichtzähler*, « Phys. ZS », 32, p. 121, 1931.

Pei raggi X vedere anche la bibliografia del Cap. IV.

CAPITOLO IV.

I LIVELLI ENERGETICI INTERNI DELL'ATOMO E IL PROCESSO D' EMISSIONE DEI RAGGI X CARATTERISTICI

a) *Le discontinuità d'assorbimento.* – 1. La legge dell'assorbimento. - 2. Coefficiente d'assorbimento vero e coefficienti di diffusione. - 3. Le discontinuità d'assorbimento. - 4. L'effetto fotoelettrico dei metalli sotto l'azione dei raggi X. L'esperienza di M. de Broglie. - 5. Il significato delle discontinuità d'assorbimento dei raggi X. I livelli energetici dell'atmosfera elettronica. - 6. La legge del Moseley per le discontinuità d'assorbimento.

b) *Il meccanismo d'emissione dei raggi X caratteristici.* – 7. Le condizioni d'eccitazione dei raggi X caratteristici. - 8. Le serie di righe della regione spettrale ad alta frequenza. - 9. Il processo d'emissione delle radiazioni caratteristiche ad alta frequenza - 10. La struttura fine delle righe e delle discontinuità d'assorbimento dei raggi X.

a) Le discontinuità d'assorbimento.

1. – La legge dell'assorbimento.

Come le ricerche sull'assorbimento dell'energia termica eseguite da Macedonio Melloni intorno al 1850 hanno condotto a riconoscere l'analogia dei processi termici e luminosi, così quelle sull'assorbimento dei raggi X, eseguite da C. Barkla fra il 1900 e il 1910, hanno avviato i fisici a vedere nelle radiazioni del Röntgen la continuazione della regione ottica dello spettro, prima che le esperienze di diffrazione coi cristalli mettessero la cosa in piena evidenza. *Da esse possiamo anche dedurre i primi elementi per descrivere la distribuzione energetica degli elettroni atomici.*

La conoscenza delle *discontinuità* che all'assorbimento dei raggi X presenta la materia, resultato fondamentale otte-

nuto dal Barkla, non basta a raggiungere questa descrizione, se non l' integriamo coi concetti relativi alla struttura quantistica della radiazione del Planck e dell' Einstein (Cap. III). Ma se oggi si vogliono ricostruire su basi sperimentali le nostre concezioni atomiche si debbono anzitutto ripetere in condizioni attuali e coscienti le esperienze stesse che il Barkla condusse 25 anni fa.

Sia I l' intensità di una radiazione monocromatica di lunghezza d'onda λ, che penetra normalmente in uno strato di spessore infinitesimo dx. Nell'attraversare questo strato viene perduta un'energia pari a

$$d\,I = -\,\mu\,(\lambda) \cdot I \cdot dx\,, \tag{1}$$

ove $\mu\,(\lambda)$ è la frazione dell'energia unitaria perduta nello strato unitario; infatti si ha $dI = -\,\mu\,(\lambda)$, se $I = 1$ e $dx = 1$ cm.; $\mu\,(\lambda)$ è cioè il *coefficiente d'assorbimento totale* della radiazione di lunghezza d'onda λ nel materiale che si considera.

Se lo strato che la radiazione attraversa è finito ed eguale a x cm., l'energia che in esso va assorbita è la somma delle energie assorbite nei singoli strati elementari dx, in cui lo spessore x può essere suddiviso. Cioè, separando le variabili I e x che compaiono nella relazione differenziale (1), ed integrando, si avrà:

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\,\mu\,(\lambda) \int_{0}^{x} dx\,,$$

ove i limiti degli integrali rappresentano rispettivamente: I_0 l'energia incidente sullo strato materiale, I l'energia uscente dopo lo spessore x; $x = 0$ e $x = x$ sono le posizioni delle superficie che limitano lo strato assorbente.

Quindi eseguendo l' integrazione

$$\log I - \log I_0 = \log \frac{I}{I_0} = -\,\mu\,(\lambda) \cdot x\,,$$

e passando dal logaritmo al numero

$$I = I_0\, e^{-\,\mu\,(\lambda) \cdot x}\,, \tag{2}$$

ove e rappresenta la base dei logaritmi neperiani.

Il coefficiente d'assorbimento totale, oltre che dalla natura del materiale assorbente e dalla lunghezza d'onda, dipende dallo stato d'aggregazione in cui il materiale si trova e quindi dalla sua densità ϱ. Perchè quindi il coefficiente d'assorbimento sia espresso in modo indipendente dallo stato d'aggregazione converrà dividerlo per la densità. E $\frac{\mu(\lambda)}{\varrho}$ rappresenta allora *il coefficiente totale d'assorbimento specifico* o *per unità di massa* del materiale considerato. La relazione (2) potrà allora essere scritta nel modo seguente

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu(\lambda)}{\varrho} \cdot \varrho x} . \tag{3}$$

Le relazioni (2) e (3) danno il valore dell'energia che esce dallo strato materiale di spessore x; se vogliamo invece l'energia assorbita, I', dovremo sottrarre dall'energia incidente, I_0, quella, I, che oltrepassa lo spessore x: quindi

$$I' = I_0 - I = I_0 \left(1 - e^{-\frac{\mu(\lambda)}{\varrho} \cdot \varrho x}\right) . \tag{4}$$

2. – Coefficiente d'assorbimento vero e coefficienti di diffusione.

Due sono le ragioni per cui un fascio di radiazioni che attraversa uno strato materiale si impoverisce di una parte della sua energia. Una porzione di essa rimane nello strato assorbente, perchè viene trasformata in diversa forma energetica (termica, chimica, elettrica, ecc.); l'altra invece viene semplicemente distolta dal fascio emergente, perchè subisce cambiamento della sua direzione di propagazione.

Per le radiazioni ad alta frequenza, l' indice di rifrazione è trascurabile e non si ha quindi sensibile rifrazione regolare delle onde incidenti; il cambiamento di direzione dei raggi X consiste invece in uno sparpagliamento della radiazione secondo tutti gli azimut intorno al fascio primario.

Il processo prende il nome di *diffusione* e l'energia per esso perduta dal fascio incidente, supposto di energia unitaria, quando attraversa lo spessore di 1 cm., costituisce il

coefficiente di diffusione della radiazione di lunghezza d'onda λ dello strato materiale. Indichiamolo con $\sigma(\lambda)$ e con $\frac{\sigma(\lambda)}{\varrho}$, se è riferito all'unità di massa (*coefficiente specifico di diffusione*).

Tutto quanto il fascio primario perde, perchè rimane localizzato nella materia, costituisce *l'assorbimento vero*. Il coefficiente d'assorbimento vero sarà la somma dei coefficienti relativi alle varie forme d'energia in cui si trasforma l'energia primaria.

L'energia dei raggi ad alta frequenza che subisce la trasformazione termica è irrilevante. Invece quella che essi perdono per estrarre gli elettroni da atomi e molecole o per dissociare le molecole del materiale assorbente è sempre notevole.

Se un fascio di raggi X penetra nella camera di ionizzazione del Wilson (Cap II, § 4) lungo il percorso dei raggi si vede l'interessante intreccio di traiettorie sottili e complicate dei fotoelettroni liberati dai quanti di radiazione che hanno colpito le molecole del gas (Tav. I, n. 1).

Indicheremo con $\tau(\lambda)$, il *coefficiente d'assorbimento vero* dei raggi X e con $\frac{\tau(\lambda)}{\varrho}$ il *coefficiente d'assorbimento vero per unità di massa* o *coefficiente specifico d'assorbimento*.

Il coefficiente d'assorbimento totale per unità di massa resulta quindi la somma di due termini: coefficiente specifico d'assorbimento vero e coefficiente specifico di diffusione

$$\frac{\mu(\lambda)}{\varrho} = \frac{\tau(\lambda)}{\varrho} + \frac{\sigma(\lambda)}{\varrho}. \tag{5}$$

Ambedue i coefficienti sono funzione della lunghezza d'onda della radiazione primaria, ma, data la differenza dei due processi, saranno funzioni diverse di λ.

Già due volte abbiamo parlato nel corso di questa trattazione della diffusione dei raggi X (Cap. I, § 10 e Cap. III, § 10) e abbiamo detto che una parte dell'energia primaria è diffusa dagli elettroni atomici con processo analogo a quello per cui da atomi e molecole è diffusa la luce, un'altra parte

invece è diffusa con un processo quantistico speciale. Se indichiamo con $\frac{\sigma'(\lambda)}{\varrho}$ il coefficiente specifico di diffusione del primo tipo con $\frac{\sigma''(\lambda)}{\varrho}$ quello del secondo, sarà

$$\frac{\sigma(\lambda)}{\varrho} = \frac{\sigma'(\lambda)}{\varrho} + \frac{\sigma''(\lambda)}{\varrho}. \tag{6}$$

Nel secondo processo, descritto dalla teoria del Compton, accanto all'energia effettivamente diffusa con cambiamento di lunghezza d'onda, esiste un'energia che rimane nel materiale diffondente sotto forma di forza viva dell'elettrone rimbalzante, e che da questo può esser spesa nel suo tragitto attraverso la materia in ionizzazioni atomiche o molecolari. Questa parte, che chiameremo d'*assorbimento vero per diffusione*, deve in effetto aggiungersi all'assorbimento vero determinato dal lavoro compiuto dalla radiazione incidente per ionizzare direttamente atomi o molecole, quando si voglia calcolare l'energia totale che la radiazione lascia nel materiale assorbente.

Si potrà quindi scrivere

$$\frac{\sigma''(\lambda)}{\varrho} = \frac{\sigma_r(\lambda)}{\varrho} + \frac{\sigma_e(\lambda)}{\varrho}, \tag{7}$$

ove $\frac{\sigma_r(\lambda)}{\varrho}$ rappresenta la pura parte diffusa e $\frac{\sigma_e(\lambda)}{\varrho}$ quella ceduta agli elettroni di rimbalzo.

Si avrà quindi sostituendo la (6) e la (7) nella relazione (5)

$$\frac{\mu(\lambda)}{\varrho} = \frac{\tau(\lambda) + \sigma_e(\lambda)}{\varrho} + \frac{\sigma'(\lambda) + \sigma_r(\lambda)}{\varrho}, \tag{8}$$

dove il primo termine del secondo membro rappresenta tutto l'assorbimento specifico vero e il secondo tutta la vera diffusione specifica del fascio primario.

Ma $\sigma_e(\lambda)$ è notevole rispetto a $\tau(\lambda)$ solo se λ è molto piccolo e il materiale assorbente è di basso peso atomico.

Le curve della figura 55 rappresentano l'andamento di $\sigma_e(\lambda)$ e di $\tau(\lambda)$ per la regione delle λ più brevi (raggi γ e raggi X più penetranti) in acqua. Si vede che nel campo dei raggi X ordinari $\sigma_e(\lambda)$ diviene trascurabile di fronte a $\tau(\lambda)$.

Fig. 55 - Coefficiente d'assorbimento vero per effetto fotoelettrico τ e per diffusione σ_e in acqua calcolati per lunghezze d'onde brevi.

Dalla relazione (11) del Cap. I, § 10 resulta che $\sigma'(\lambda)$ è indipendente dalla lunghezza d'onda. Invece $\sigma_v(\lambda)$ decresce con la lunghezza d'onda (fig. 56). I coefficienti di diffusione di cui abbiamo parlato sin qui non sono funzione della direzione in cui ha luogo la diffusione, perchè sono riferiti all'intera radiazione diffusa. Questa però è diversa in direzioni diverse (Cap. III, § 10).

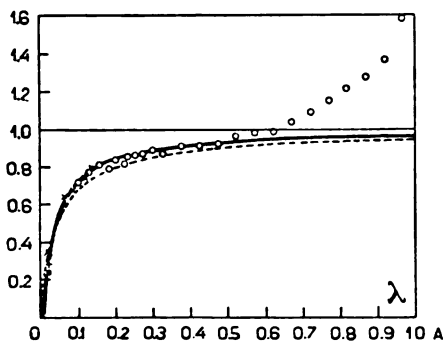



Fig. 56 - Andamento teorico (linee continue) e sperimentale (punti) del coefficiente di diffusione. Sull'asse delle ascisse sono le λ in A, su quello delle ordinate è il rapporto $\frac{\sigma(\lambda)}{\sigma'(\lambda)}$. Si vede che nel processo classico, $\sigma(\lambda) = \sigma'(\lambda)$, la curva è una retta parallela all'asse delle λ; nel processo quantistico, $\sigma(\lambda) = \sigma_e + \sigma_v$ e il rapporto decresce con λ.

Concentriamo ora la nostra attenzione sui resultati delle ricerche relative allo studio della funzione $\frac{\tau(\lambda)}{\varrho}$. Il valore di $\frac{\tau(\lambda)}{\varrho}$ si calcola dai dati sperimentali che compaiono nella relazione

$$\frac{\tau(\lambda)}{\varrho} = -\frac{\log \frac{I}{I_0}}{\varrho\, x} - \frac{\sigma(\lambda)}{\varrho} \qquad (9)$$

Questa si ricava facilmente dalle (3) e (5) e pel suo uso bisognerà tenere presente l'opportunità della correzione relativa alla diffusione.

Il rapporto $\frac{I}{I_0}$ dell'intensità della radiazione emergente dallo strato di spessore x e densità ϱ a quella della radiazione

incidente, si può ottenere in diversi modi. Per esempio confrontando la densità d'annerimento di una lastra fotografica esposta alla radiazione monocromatica filtrata e a quella originale; oppure per misura delle correnti prodotte dai raggi X in una camera di ionizzazione con e senza schermo assorbente davanti alla finestra d'entrata della radiazione (fig. 57).

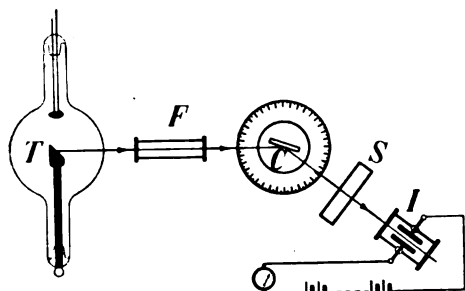



Fig. 57 - Disposizione per lo studio di $\tau(\lambda)$. T tubo a raggi X, F collimatore dello spettrografo, C cristallo, S schermo assorbente, I camera di ionizzazione.

Una camera di ionizzazione (fig. 58) consiste essenzialmente in un recipiente cilindrico contenente un gas che abbia forte potere assorbente per la radiazione da studiare (aria, anidride carbonica, ioduro di metile). In esso sono due armature di alluminio, L_1, L_2 isolate dalle pareti della camera, fra cui viene stabilita un'opportuna differenza di potenziale. La radiazione penetra nella camera attraverso a una finestra E praticata in una delle basi del cilindro e coperta di una sottile foglia di alluminio. Il gas allora si ionizza e diviene conduttore. Nell'intervallo gassoso fra le due armature passa quindi una corrente elettrica, rilevabile o con un galvanometro o con un elettrometro (fig. 58).

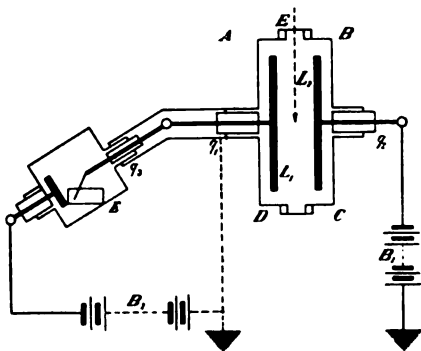



Fig. 58 - Camera di ionizzazione $ABCD$, connessa con l'elettrometro inclinato di Kaye-Wilson E. q_1 q_2 q_3 conduttori protetti dalle azioni elettrostatiche per mezzo di tubi metallici connessi con la terra; B_1 batteria per la camera, B_2 per la carica dell'elettrometro.

L' intensità di questa corrente a parità di tutte le altre circostanze (distanza fra le armature, densità e natura del

gas) dipende dalla tensione fra le armature. Al crescere di questa, la corrente di ionizzazione si comporta come indica la fig. 59. Essa cioè cresce per un buon tratto quasi linearmente e poi raggiunge un valore di saturazione, mantenendosi, da quel momento fino al potenziale per cui può avvenire la scarica spontanea, pressochè indipendente dalla tensione fra le armature. La corrente di saturazione è però direttamente proporzionale all'intensità dell'agente ionizzante (nel nostro caso all'intensità dei raggi X che penetrano nella camera di ionizzazione), che si può così misurare.

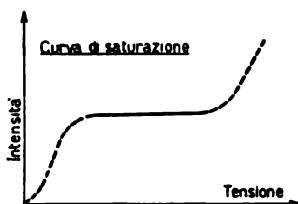



Fig. 59.

Il metodo è comodo per lo studio dell'intensità di tutte le radiazioni che producono ionizzazione sensibile in un gas.

Quando l'intensità è molto debole alla camera di ionizzazione comune si sostituisce una di quelle particolari camere di ionizzazione che prendono il nome di *contatore a punta* e di *contatore a filo* (Cap. II, § 8, e Cap. III, § 11), già descritte.

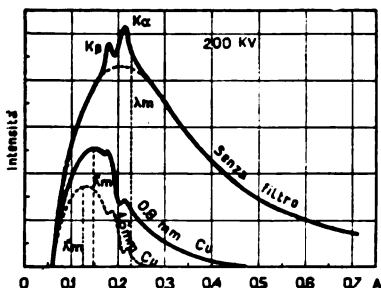



Fig. 60.

I risultati di questa ricerca si possono schematizzare con la rappresentazione della fig. 60. In essa si ha la distribuzione dell'intensità delle diverse lunghezze d'onda di uno spettro continuo prima e dopo aver attraversato filtri di rame di spessore crescente. Si vede che le radiazioni a lunghezza d'onda maggiore hanno subìto assorbimento più forte delle radiazioni a lunghezza d'onda più corta. Segue quindi una distribuzione spettrale delle intensità diversa da quella esistente in assenza dello strato assorbente e uno spostamento del massimo verso le lunghezze d'onda più brevi.

A parità di spessore l'assorbimento dipende dalla natura dello strato assorbente e cresce col numero atomico del materiale che lo compone.

In maniera quantitativa possiamo scrivere che il coefficiente d'assorbimento vero in funzione della lunghezza d'onda è espresso dalla relazione

$$\frac{\tau(\lambda)}{\varrho} = C\, Z^m\, \lambda^n\,,$$

ove C è un fattore di proporzionalità, Z è il numero atomico. I vari autori non si accordano sul valore empirico da dare agli esponenti m ed n di λ e Z. Dal complesso delle osservazioni eseguite con diverse lunghezze d'onda e con materiale diverso sembra conveniente assumere $m = 4$ e $n = 3$. Cosicchè si ha

$$\frac{\tau(\lambda)}{\varrho} = C\, Z^4\, \lambda^3\,, \qquad (10)$$

o in frequenze

$$\frac{\tau(\nu)}{\varrho} = C'\, Z^4\, \frac{1}{\nu^3}. \qquad (11)$$

Queste espressioni a esponenti interi sono del resto le sole che la teoria ha fin qui saputo giustificare.

Fig. 61 - Andamento di $\tau(\lambda)$ per $Z = 10$ (curva più bassa) e $Z = 20$ (curva più ripida) fra 0 e 1,0 Å per C = cost e $\varrho_{10} = \varrho_{20}$.

Le due curve della fig. 61 danno l'andamento di $\tau(\lambda)$ nell'ipotesi che per $Z = 10$ e $Z = 20$ nella regione spettrale considerata il fattore C della (10) non subisca alterazioni e sia $\varrho_{10} = \varrho_{20}$.

3. – Le discontinuità d'assorbimento.

I coefficienti C e C' che compaiono nelle relazioni (10) e (11) rimangono costanti solo entro regioni spettrali limitate e per lo stesso strato assorbente assumono valore diverso in regioni diverse. Le variazioni di C e C' sono improvvise e nette.

Disponiamo una lastra fotografica al bromuro d'argento

in uno spettrografo per raggi X, che analizzi lo spettro di un generatore emettente un ricco spettro continuo fra 0,4 e 1 A di lunghezza d'onda. Dopo l'esposizione e lo sviluppo si trova:

1°) annerimento della lastra diverso per lunghezze di onda diverse, in dipendenza della distribuzione non uniforme dell'energia nello spettro e della variazione normale dell'assorbimento nello strato sensibile secondo la relazione (10).

2°) *due bruschi salti d'annerimento a* 0,484 A *e a* 0,917 A (Tav. VII, n.n. 1,2). Precisamente se portiamo le densità d'annerimento in ordinate e le lunghezze d'onda in ascisse di un sistema coordinato ortogonale, otteniamo lo schema della fig. 62. Nella parte inferiore dello schema lungo l'asse delle ascisse è disegnato l'aspetto della lastra nei due punti critici, da cui si vede che le discontinuità d'annerimento presentano un bordo netto dalla parte delle lunghezze d'onda maggiori.

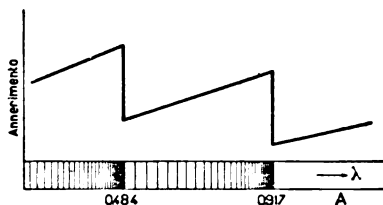



Fig. 62.

Ora là dove l'annerimento della gelatina sensibile è diminuito bruscamente, il suo coefficiente d'assorbimento certamente si è abbassato all'improvviso.

Il coefficiente d'assorbimento del bromuro d'argento (trascuriamo quello del suo supporto gelatinoso) è una funzione lineare dei coefficienti d'assorbimento, $\frac{\tau_{Ag}(\lambda)}{\varrho_{Ag}}$ e $\frac{\tau_{Br}(\lambda)}{\varrho_{Br}}$, del bromo e dell'argento, perchè è dimostrato che il legame chimico in prima approssimazione non influisce sul valore del coefficiente d'assorbimento dei raggi X di un determinato elemento. Si avrà quindi

$$\frac{\tau(\lambda)}{\varrho} = c_1 \frac{\tau_{Ag}(\lambda)}{\varrho_{Ag}} + c_2 \frac{\tau_{Br}(\lambda)}{\varrho_{Br}} = c_1 C_{Ag} Z^4_{Ag} \lambda^3 + c_2 C_{Br} Z^4_{Br} \lambda^3, \tag{12}$$

ove c_1 e c_2 rappresentano le percentuali di bromo e argento contenute nella gelatina. Poichè dopo 0,484 e 0,917 A il

coefficiente d'assorbimento dello strato sensibile è cambiato, debbono ai due punti critici cambiare nella funzione (12) le costanti C_{Ag} e C_{Br} dei due elementi, perchè gli altri fattori o rimangono palesemente immutati (c_1 c_2 e Z), ovvero variano di poco (λ).

Possiamo verificare che precisamente a 0,484 A cambia la costante dell'argento e a 0,917 quella del bromo sostituendo alla lastra fotografica una camera di ionizzazione spostabile lungo lo spettro continuo. Quando si inserisce lungo il cammino dei raggi primari una lamina sottile d'argento si trova infatti un brusco *aumento* della corrente di ionizzazione all' istante in cui le radiazioni che penetrano nella camera superano la lunghezza d'onda 0,484 A. Con bromo invece tale aumento ha luogo a 0,917 A.

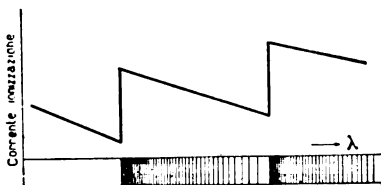



Fig. 63.

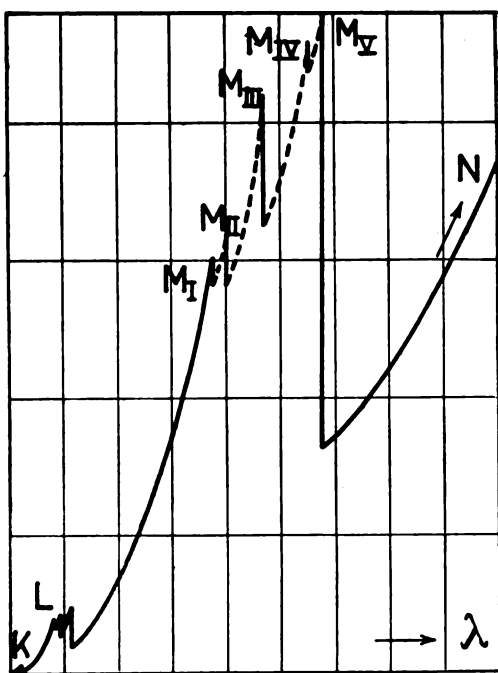
Rappresentiamo in un diagramma l'andamento della corrente di ionizzazione in funzione della lunghezza d'onda. Come mostra la fig.63 a 0,484 e a 0,917 A si hanno salti di corrente il cui bordo è dalla parte opposta a quello degli annerimenti ottenuti sulla lastra fotografica e cioè dalla parte delle lunghezze d'onda brevi. Questo è comprensibile se si pensa che la formazione dell' immagine latente di una lastra sensibile è dovuta appunto alla radiazione assorbita dalla gelatina, mentre la corrente di ionizzazione è più forte per intensità maggiori della radiazione e cioè là dove l'assorbimento dello strato che essa attraversa è minore.

Quello che rivela la camera di ionizzazione con schermi di bromo e argento è quindi complementare di quello che dà la lastra fotografica quando è esposta senza schermo assorbente all'azione della radiazione. La lastra dà resultato analogo a quello della camera di ionizzazione per materiale esterno allo strato sensibile e diverso da esso. Anche sulla lastra cioè in questo caso i salti d'assorbimento hanno il bordo netto dalla parte delle lunghezze d'onda brevi (Tav. VII).

In generale per uno strato assorbente qualunque otter-

Fig. 64.

remo in condizioni convenienti per $\tau(\lambda)$ una curva analoga a quella disegnata nella fig. 64.

È molto suggestivo percorrere la curva della fig. 64 nel senso delle λ decrescenti e cioè delle ν crescenti. Ricordiamo infatti che la frequenza di una data radiazione è proporzionale all'energia del quanto corrispondente. La curva della fig. 64 ci dice allora che *il coefficiente d'assorbimento vero normalmente decresce al crescere del quanto della radiazione incidente, tuttavia esso aumenta improvvisamente appena il quanto incidente ha raggiunto certi valori critici.* Ogni elemento possiede più di un valore critico del coefficiente d'assorbimento e questi valori sono diversi per elementi diversi.

Con lo stesso argento nella regione spettrale fra 3 e 4 A si possono, con uno dei metodi descritti, mettere in evidenza discontinuità a 3,6844; 3,5047; 3,2605 A. Fra la discontinuità a 0,484 A e le tre precedenti non esistono altre discontinuità, come non ne esistono prima della 0,484 A. Solo se ne possono trovare altre per lunghezze d'onda molto superiori a quelle delle tre citate.

Se si ripetono le osservazioni con uno strato assorbente di tungsteno si trova prima una discontinuità d'assorbimento a 0,178 A, poi altre tre a 1,2112; 1,0718; 1,023 A e ancora altre cinque a 6,708; 6,475; 5,416; 4,800; 4,365 A.

Presso l'uranio sono stati messi in evidenza oltre i gruppi

analoghi ai precedenti di una, tre, cinque discontinuità d'assorbimento, un altro gruppo costituito da sette discontinuità successive e vicine.

La Tabella XI riporta l'elenco delle discontinuità osservate o calcolate che si possono incontrare presso un elemento ad alto numero atomico (uranio). La discontinuità che presso tutti gli elementi si trova relativamente isolata e ha luogo per la più piccola lunghezza d'onda prende il nome di discontinuità K. Le tre successive sono indicate come discontinuità L. Seguono le cinque discontinuità M e le discontinuità N in numero di sette, ecc.

TABELLA XI - *Elenco delle discontinuità d'assorbimento* (not. del Coster).

1. K		5. O	O_I
2. L	L_I		O_{II}
	L_{II}		O_{III}
	L_{III}		O_{IV}
3. M	M_I		O_V
	M_{II}	6. P	P_I
	M_{III}		P_{II}
	M_{IV}		P_{III}
	M_V		P_{IV}
4. N	N_I		P_V
	N_{II}	7. Q	Q_I
	N_{III}		Q_{II}
	N_{IV}		Q_{III}
	N_V		
	N_{VI}		
	N_{VII}		

Non tutti gli elementi presentano tutte le discontinuità elencate, anzi il numero di esse cresce dal principio alla fine della tavola periodica; cosicchè solo gli ultimi elementi le posseggono tutte.

In effetto col metodo dell'assorbimento solo una parte delle discontinuità è stata messa in evidenza direttamente. Le discontinuità più elevate anche presso elementi pesanti sono molto difficili a ottenersi anche con spettrografi in vuoto.

L'elenco quasi completo delle discontinuità d'assorbimento si può oggi fare con l'aiuto della legge del Moseley (questo capitolo, § 6) e delle nozioni acquisite relativamente al processo di emissione dei raggi X caratteristici degli elementi. La denominazione delle discontinuità è in sostanza dovuta al Barkla che per primo ha anche riconosciuto che il sistema completo di discontinuità si incontra soltanto presso gli elementi più pesanti, mentre i leggeri posseggono solo le prime.

Le notazioni del Barkla sono state successivamente completate e modificate conformemente alla conoscenza progressiva della loro sistematica e del loro significato. Adottiamo per ora solo una notazione formale dovuta a D. Coster.

Nella fig. 64 si nota un'ulteriore particolarità dei salti d'assorbimento: il rapporto fra i coefficienti d'assorbimento prima e dopo le singole discontinuità non è lo stesso per tutte. Forte per la quinta e la terza discontinuità *M*, esso è assai più piccolo per le altre.

Fig. 65 - Valore relativo della variazione di $\tau(\lambda)$ per la discontinuità K di diversi elementi.

Esiste una certa analogia nell'andamento di questi rapporti presso i diversi elementi; tuttavia si nota che la discontinuità K per esempio presenta salti sempre meno profondi man mano che il numero atomico dell'elemento cresce (fig. 65). Accenneremo in seguito alla ragione delle diversità dei salti d'assorbimento di diverso nome nello stesso elemento e dei salti di nome uguale presso elementi diversi (questo capitolo, § 5).

4. – L'effetto fotoelettrico dei metalli sotto l'azione dei raggi X. L'esperienza di M. de Broglie.

Abbiamo già detto che sul valore del coefficiente d'assorbimento vero prevale l'energia che rimane nello strato assorbente per compiervi lavoro fotoelettrico e di ionizzazione. Descriviamo ora un'esperienza che mette in evidenza diretta questo fatto e permette di dare un significato fisico alle discontinuità d'assorbimento.

In una scatola di bronzo è contenuto un blocco di piombo la cui sezione è rappresentata nella fig. 66. Sopra di esso in *S* sta un supporto a cui è fissata una sottile foglia di metallo. In *L* giace una lastra fotografica con la parte sensibile rivolta all'esterno. Nel piano stesso della lastra, il blocco di piombo è prolungato da uno schermo in cui è praticata una fenditura *H* tale che il suo centro sta sulla normale elevata da *S*. Dalla bocca *B* nella scatola viene praticato un vuoto elevato.

Attraverso alla finestra F, coperta da una sottile foglia d'alluminio, viene inviato nell' interno della scatola un fascio di raggi X monocromatico o in ogni modo di composizione nota. Esso colpisce la foglia metallica S e questa sotto l'azione della radiazione emette elettroni. Tutta la scatola è inserita in un largo campo magnetico uniforme creato fra due bobine senza nucleo di ferro. Se le linee di forza del campo sono dirette ad esempio dal di sotto al di sopra del piano dello

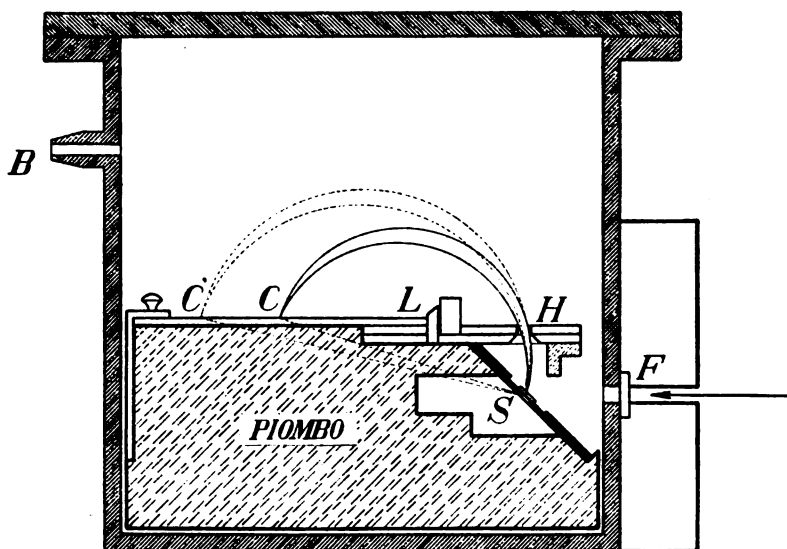



Fig. 66 - Disposizione di M. de Broglie per ottenere gli spettri di velocità. La descrizione è nel testo.

schema dell'apparecchio gli elettroni che escono da S vengono piegati ad arco di cerchio. Quelli di essi che superano la fenditura H possono raggiungere la lastra fotografica nel punto C per esempio, supposto che essi abbiano una velocità unica. Se la fenditura H è molto stretta, C è in prima approssimazione indipendente dall'angolo con cui essi vengono emessi dalla lastrina metallica S. Tutti quelli cioè che si trovano entro il piccolo cono di apertura eguale alla larghezza della fenditura e che posseggono eguale velocità si

riuniscono nel punto C [1]. Qui incontrando la parte sensibile della lastra la alterano così da produrre un'immagine latente, che dà luogo al solito annerimento dopo lo sviluppo. Dalla posizione geometrica della traccia che gli elettroni lasciano sulla lastra sensibile si deduce il raggio di curvatura della loro traiettoria nel campo magnetico d'intensità nota e quindi si calcola il valore della loro velocità.

Se nel fascio elettronico partente da S esistono elettroni di velocità diverse, sulla lastra fotografica si troveranno traccie d'annerimento separate. E se la fenditura è lineare con sviluppo nel senso ortogonale al piano dello schema, sulla lastra si avrà l'apparenza di uno spettro ottico, cioè una successione di righe nere più o meno definite a seconda che la velocità degli elettroni è più o meno omogenea.

La disposizione sperimentale descritta è dovuta a M. de Broglie e gli spettri che si ottengono sulla lastra prendono il nome di *spettri di velocità* (Tav. VIII).

---

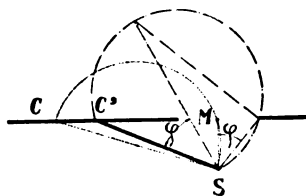
[1] Sia M il punto di mezzo della fenditura che si trova sul piede della perpendicolare al piano della fenditura e della lastra fotografica calata dal radiatore S (fig 67). Il triangolo SMC è rettangolo in M ed iscritto quindi nella semicirconferenza che ha per diametro SC. Le particelle che vengono proiettate dalla lastrina S sotto angolo e con velocità tali che il campo magnetico le piega a passare per M raggiungono appunto il punto C della lastra. $SC = 2R$ ove R è definito dalla relazione $R = \frac{m}{e} \cdot \frac{v}{H}$.

Se indichiamo con x la distanza MC e poniamo $a = MS$, avremo $x = \sqrt{4R^2 - a^2}$.

Fig. 67.

Le particelle di uguale velocità che sono emesse dalla lastrina sotto un angolo diverso dalle precedenti vengono ancora piegate dal campo secondo un arco di cerchio di raggio eguale ad R, ma non raggiungono la lastra fotografica esattamente in C, bensì in un punto C' la cui distanza da S è $2R\cos\varphi$, se φ è l'angolo che forma il nuovo fascio elettronico col precedente. Allora

$$MC' = x' = \sqrt{4R^2 \cos^2 \varphi - a^2}.$$

Ora se φ è molto piccolo, e cioè la fenditura è molto stretta, $\cos^2 \varphi \sim 1$ e questa relazione non differisce sensibilmente da quella di x. Gli elettroni a eguale velocità possono quindi considerarsi focheggiati in C.

Per ottenere l'emissione elettronica dalla lastrina S deve esser soddisfatta la condizione che il radiatore contenuto nel tubo a raggi X sia di numero atomico superiore a quello della foglia metallica posta in S. A parità di composizione del fascio incidente e di tutte le altre caratteristiche del dispositivo sperimentale lo spettro di velocità cambia col metallo di cui è composta la lastrina irradiata.

Dall'esame degli spettri di velocità che si ottengono con metalli diversi si riconosce facilmente che *l'energia cinetica di alcuni degli elettroni che lasciano traccia di sè sulla lastra è eguale alla differenza della frequenza della radiazione incidente e di una delle discontinuità d'assorbimento del metallo irradiato, moltiplicata per la costante del Planck*. Altri elettroni invece presentano *energia cinetica eguale alla differenza fra la frequenza di una delle radiazioni caratteristiche e di una delle discontinuità d'assorbimento della sostanza irradiata, moltiplicata per h*. In ambedue i casi la frequenza della discontinuità è sempre inferiore a quella della radiazione caratteristica.

In sostanza i due resultati si riducono a uno solo. Quando un fascio di raggi X colpisce una superficie metallica questa emette non solo fotoelettroni, ma altresì le proprie radiazioni caratteristiche ad alta frequenza (*radiazione di fluorescenza*), purchè sia soddisfatta la condizione già espressa che il numero atomico del radiatore primario superi quello del secondario. Perciò la sostanza irradiata funziona insieme come un radiatore secondario e come uno strato assorbente delle proprie radiazioni caratteristiche. Il fascio incidente allora si può pensare costituito delle radiazioni del radiatore primario più quelle del secondario (lastrina irraggiata). Così i due resultati si sintetizzano nella relazione

$$\frac{1}{2}\, m\, v^2 = h\, \nu - h\, \nu_x, \text{ oppure } m\, c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) = h\, \nu - h\, \nu_x, \tag{13}$$

ove ν è la frequenza della radiazione incidente (primaria o secondaria) e ν_x è quella di una delle discontinuità d'assorbimento del metallo irradiato.

Ad esempio il radiatore primario sia tungsteno e il secondario argento. Le radiazioni presenti nel fascio irraggiante sono per tungsteno

$$\lambda = 0{,}21352 \text{ A} \qquad \frac{\nu'}{R} = 4267{,}8 \sim 4270 \ \alpha_1$$
$$0{,}20885 \qquad 4363{,}3 \sim 4370 \ \alpha_2$$
$$0{,}18436 \qquad 4942{,}9 \sim 4950 \ \beta_1$$
$$0{,}17940 \qquad 5079{,}5 \sim 5090 \ \beta_2$$

se $R = 109737 \ \text{cm}^{-1}$.

Per argento si ha invece

$$\left.\begin{matrix}\lambda = 0{,}56259 \text{ A} \\ 0{,}55816\end{matrix}\right\} 0{,}56037 \text{ A} \qquad \frac{\nu'}{R} \sim 1620 \ \alpha_1 \alpha_2$$

$$\left.\begin{matrix}\lambda = 0{,}49585 \text{ A} \\ 0{,}48542\end{matrix}\right\} 0{,}49061 \text{ A} \qquad \frac{\nu'}{R} \sim 1820 \ \beta_1 \beta_2$$

Le discontinuità d'assorbimento dell'argento sono

$$\frac{\nu'}{R} = 1878{,}9 \sim 1880 \text{ pel livello } K$$

$$\left.\begin{matrix}247{,}33 \\ 260{,}01 \\ 279{,}48\end{matrix}\right\} \sim 250 \text{ pei livelli } L$$

$$\sim 50 \text{ pei livelli } M$$

E si trovano velocità elettroniche corrispondenti alle differenze:

TABELLA XII.

		$\Delta\left(\frac{\nu'}{R}\right)$	$\left(\frac{1}{2} m v^2\right) \frac{1}{h c}$
1°	$AgK_{\alpha_1\alpha_2}$ — AgL	1620 — 250	1370
2°	$AgK_{\alpha_1\alpha_2}$ — AgM	1620 — 50	1570
	AgK_β — AgL	1820 — 250	1570
3°	AgK_β — AgM	1820 — 50	1770
4°	WK_{α_1} — AgK	4270 — 1880	2390
5°	WK_{α_2} — AgK	4370 — 1880	2490
6°	WK_{β_1} — AgK	4950 — 1880	3070
7°	WK_{β_2} — AgK	5090 — 1880	3210
8°	WK_{α_1} — AgL	4270 — 250	4020
9°	WK_{α_2} — AgL	4370 — 250	4120
10°	WK_{β_1} — AgL	4950 — 250	4700

5. – Il significato delle discontinuità d'assorbimento dei raggi X. I livelli energetici dell'atmosfera elettronica.

L'esperienza degli spettri di velocità è una forma particolare che può assumere l'effetto fotoelettrico. Invece della luce visibile o ultravioletta la radiazione efficace è in questo caso quella che esce dal tubo a raggi X. E l'elettrone strappato all'atomo, che ha richiesto questa volta non pochi volt per la sua liberazione, ma parecchie migliaia di volt, è uno dei più fortemente legati al nucleo.

Confrontiamo ora la relazione dell' Einstein per l'effetto fotoelettrico con la relazione specifica del fenomeno

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - P \qquad\qquad \frac{1}{2} m\, v^2 = h\nu - h\nu_x \, .$$

e poichè $P = P_i + P_a$, dove P_a è dell'ordine di una frazione di volt, cioè trascurabile in questo caso di fronte a P_i, si ha:

$$h\nu_x = P_i .$$

Segue senz'altro che

$$h\nu_x = P$$

L'energia perduta dalla radiazione incidente e non trasformata in energia cinetica dell'elettrone fotoelettrico corrisponde al lavoro d'estrazione dell'elettrone dall'atomo.

Poichè ν_x rappresenta la frequenza di una delle discontinuità d'assorbimento dell'atomo è chiaro che l'aumento del coefficiente d'assorbimento si verifica a ν_x appunto perchè il quanto elementare $h\nu_x$ della radiazione incidente ha raggiunto il valore necessario per liberare uno degli elettroni dai suoi legami atomici.

Finchè $h\nu < h\nu_x$ il lavoro di estrazione dell'elettrone dall'atomo non può essere compiuto, perchè l'energia elementare è inferiore a quella che occorre per eseguire tale lavoro. Appena $h\nu = h\nu_x$, cioè l'energia del quanto incidente eguaglia quella che serve per separare un determinato elettrone dal suo atomo, una buona parte dei quanti incidenti viene impiegata in questo lavoro e l'energia trasmessa

è impoverita all' improvviso di tale frazione di quantità elementari. In corrispondenza si manifesta una discontinuità d'assorbimento.

Man mano che la frequenza della radiazione incidente continua a crescere, l'energia che viene impartita all'atomo serve sempre a rompere il legame elettronico; mentre il crescente eccesso del quanto, sull'energia sufficiente alla liberazione dell'elettrone, viene impiegata ad aumentarne progressivamente la velocità. Allora però, secondo la nota relazione $\frac{\tau(\lambda)}{\varrho} = C' \frac{Z^4}{\nu^3}$, il coefficiente d'assorbimento riprende il suo normale andamento decrescente. La radiazione incidente diviene presto sempre meno efficace nel produrre l'effetto fotoelettrico sul livello da poco superato. Coll'allontanarsi di ν da ν_x il numero dei quanti impegnati nel lavoro di estrazione degli elettroni a energia di legame $h\,\nu_x$ diminuisce e il rendimento in effetto fotoelettrico abbassa.

La radiazione trasmessa aumenta così al crescere della frequenza fino a che non si incontri un nuovo valore critico per cui ha luogo un nuovo effetto fotoelettrico e una nuova discontinuità d'assorbimento.

La diversa altezza dei salti d'assorbimento di nome diverso è da mettere in relazione con la diversa probabilità d'estrazione dei singoli elettroni atomici e cioè del diverso numero di quanti che nei singoli casi sono impegnati nel fenomeno.

Gli elettroni, che costituiscono l'atmosfera elettronica dell'atomo *sono legati dunque al nucleo con energie diverse, che si succedono come i gradini di una scala.* Naturalmente i valori più elevati di queste energie sono quelle degli elettroni che si trovano nelle schiere più prossime al nucleo atomico. Indicheremo con la locuzione: *livelli energetici interni dell'atomo* la successione dei valori di $h\nu_x$ che si deducono dalle discontinuità d'assorbimento e dalle esperienze che completano i resultati ottenuti per questa via.

Le discontinuità d'assorbimento anche presso l'uranio, che ha numero atomico 92 e quindi possiede 92 elettroni, sono al massimo 23. *I livelli energetici dell'atomo non sono*

cioè tanti quanti i suoi elettroni. Gli elettroni atomici andranno quindi suddivisi in gruppi o schiere ognuno dei quali è caratterizzato da un valore unico dell'energia di legame. Così avremo un certo numero di elettroni che hanno l'energia di legame definita dalla discontinuità K dell'elemento che si considera. Un altro gruppo si trova nello stato energetico definito dalle discontinuità L e così di seguito.

Dire che un certo gruppo di elettroni possiede energia di legame unica vale a stabilire la perfetta identità degli elettroni del gruppo e quindi la uguale probabilità che ognuno di essi ha di essere al momento opportuno asportato dall'atomo. L' individualità di ogni elettrone atomico è quindi indeterminata essendo definita solo un' energia che esso ha a comune con altri elettroni.

Osserviamo inoltre che il valore comune dell'energia di legame di un determinato gruppo di elettroni è da intendere riferita al gruppo completo. Nulla infatti ci autorizza a credere che l'assenza temporanea di uno o più elettroni di un determinato gruppo conservi ai rimanenti la loro energia. Essa non si conserva nemmeno se mancano nell'atomo elettroni di gruppi diversi da quello considerato. La cosa è intuitiva, perchè l'assenza di uno o più elettroni atomici diminuisce il numero delle cariche nucleari compensate e quindi aumenta il valore del campo elettrico centrale a cui sono soggetti gli elettroni rimanenti.

Alla questione quanti siano gli elettroni di ogni gruppo energetico potremo rispondere solo quando avremo penetrato più a fondo gli elementi che definiscono la struttura atomica. Certo questo numero non sarà estraneo al valore della probabilità d' estrazione di elettroni da un determinato livello e quindi alla profondità dei salti d'assorbimento.

Inoltre col crescere del numero atomico aumenta il numero di livelli energetici dell'atomo e quindi il numero degli elettroni che gli possono esser portati via. L'energia dell'agente ionizzante viene distribuita nel maggior numero di ionizzazioni possibili e lungo la tavola periodica il rendimento della ionizzazione di un dato livello andrà man mano diminuendo.

Da quanto è stato detto in questo paragrafo si delinea quella struttura per successioni di schiere o nuvole elettroniche di diversa densità a cui abbiamo accennato nel Cap. 1, § 8.

Prima di chiudere questo paragrafo diamo le convenzioni relative alla misura dei *livelli energetici* dell'atomo.

Essi possono essere rappresentati in vari modi:

1°) Mediante la *frequenza* di una delle discontinuità d'assorbimento

$$\nu_x = \frac{c}{\lambda_x} \text{ sec.}^{-1} \tag{14}$$

2°) Mediante il *numero d'onde* a cui corrisponde tale frequenza

$$\nu'_x = \frac{1}{\lambda_x} \text{ cm.}^{-1} \tag{14'}$$

3°) Mediante il valore in volt del potenziale elettrostatico che si ricava dalla relazione

$$V_x = \frac{h\,\nu_x}{e} \cdot 300 \tag{15}$$

e che esprime il lavoro necessario per portare l'elettrone da un punto di un campo elettrostatico fittizio, che l'elettrone occuperebbe per avere l'energia specifica $\frac{h\,\nu_x}{e}$, fino all'infinito. Per ottenere V_x in funzione della lunghezza d'onda in A, dalla relazione precedente ricaviamo

$$V_x\,\lambda_x = 12336. \tag{16}$$

4°) Quando ν_x, ν'_x e V_x hanno valori grandi come avviene nella regione delle alte frequenze (raggi X, γ e cosmici) si preferisce indicare il livello energetico mediante il rapporto $\frac{\nu'_x}{R}$, ove $R = 109737$ cm^{-1} (1).

(1) Evidentemente la notazione $\frac{\nu_x}{R}$, ove $R = 109737 \times c$ sec $^{-1}$, è equivalente alla $\frac{\nu'_x}{R}$, in cu $R = 109737$ cm^{-1}.

R, detta *costante del Rydberg*, rappresenta il numero di onde che moltiplicato per hc riproduce l'energia in erg prossima a quella del livello normale dell'atomo d'idrogeno, come vedremo nel capitolo successivo.

In effetto la costante R assume nei casi in cui si presenta valori alquanto diversi l'uno dall'altro (Tab. XIII). Le differenze, inerenti alle caratteristiche che differenziano i diversi casi, non sono tuttavia molto notevoli.

TABELLA XIII. - *Valori della costante del Rydberg.*

Per idrogeno	R_H	$= 109678\ cm^{-1}$
Per elio ionizzato	R_{He}'	$= 109772\ cm^{-1}$
Per massa infinita	R_∞	$= 109737\ cm^{-1}$

Nella Tabella XII pei livelli energetici degli elementi abbiamo usato l'ultima notazione.

6. – La legge del Moseley per le discontinuità d'assorbimento.

Dall'ordine con cui le discontinuità d'assorbimento si susseguono negli atomi e dalle loro profondità relative, si possono riconoscere le discontinuità omonime di atomi diversi. Tuttavia esiste fra le discontinuità degli elementi una relazione che è preferibile al criterio d'ordine nello stabilire l'omologia dei livelli energetici di atomi a diverso numero atomico. Questa relazione in effetto è stata messa in evidenza da C. Moseley nel 1914 per le righe d'emissione dei cosidetti spettri K ed L degli elementi; ma si è in seguito riconosciuto che essa vale assai meglio pei livelli energetici degli atomi.

Disponiamo i numeri atomici Z degli elementi sopra l'asse delle x di un sistema di coordinate cartesiane ortogonali e portiamo sopra l'altro asse la radice quadrata dei valori dei singoli livelli, o, per seguire la consuetudine, il valore a questo proporzionale $\sqrt{\frac{\nu'}{R}}$, secondo uno dei metodi esposti nel § 5 di rappresentazione simbolica dei livelli energetici. Si vede allora che *i livelli a cui abbiamo dato secondo il*

criterio del Barkla il medesimo nome si allineano sensibilmente sopra una medesima retta $\left(Z, \sqrt{\frac{\nu'}{R}}\right)$ (fig. 68 e Tav. VII, n. 4). Le rette corrispondenti a discontinuità di diverso nome non sono parallele. Un certo parallelismo di andamento si trova solo fra livelli del medesimo gruppo: primo e secondo livello L, M, N, ecc., terzo e quarto livello M, N, ecc. I livelli 2° e 3°, 4° e 5°, 6° e 7° dei gruppi che li possiedono invece convergono. Sopratutto presso i livelli più bassi si nota che le rette non procedono regolari, ma cambiano di tratto in tratto inclinazione. In generale i livelli non si incrociano, ma in un punto notiamo che i livelli N_{VI} ed N_{VII} passano al di sotto dei livelli O_I e $O_{II, III}$, $O_{IV, V}$. Questo avviene precisamente per numero atomico prossimo a quelli degli elementi che stanno alla fine della serie delle terre rare. Così le più forti anomalie di andamento dei livelli M_{IV} M_V si notano presso gli elementi a numero atomico prossimo a quello del ferro; e quelle dei livelli N_{IV} N_V al di sotto del numero atomico 47, dove sappiamo che esiste nella tavola periodica un gruppo di elementi (gruppo del palladio) che presenta comportamento chimico analogo a quello del precedente gruppo del ferro e che, come quello, interrompe alquanto la regolarità della tavola periodica. Queste anomalie d'andamento dei livelli M ed N citati si riflettono in analoghe ma più deboli anomalie presso i livelli che li precedono.

I livelli energetici non cominciano tutti allo stesso punto, ma si vanno successivamente formando lungo la tavola periodica man mano che la complessità dell'atomo aumenta col crescere delle sue cariche negative esterne.

Le irregolarità messe in evidenza sono più forti appunto là dove si presume che il livello cominci a formarsi. Lo studio accurato delle curve $\left(Z, \sqrt{\frac{\nu'}{R}}\right)$ fornisce quindi dati importantissimi per la conoscenza della struttura degli atomi successivi della tavola periodica del Mendelejeff. Di questo ci occuperemo nel Cap. VII. Per ora riproduciamo nella Tabella XIV la successione dei livelli coi punti della tavola

dove sono stati per la prima volta osservati (prima riga) e quelli dove si ritiene comincino (seconda riga) e finiscano (terza riga).

TABELLA XIV

Livello	K	L_I	$L_{II\ III}$	M_I	$M_{II\ III}$	$M_{IV\ V}$	N_I	$N_{II\ III}$	$N_{IV\ V}$
Osservato a	Na (11)	Mg (12)	Cr (24)	Fe (26)	P (15)	Cr (24)	Rb (37)	Cu (29)	Zr (40)
Comincia a	H (1)	Li (3)	B (5)	Na (11)	Al (13)	Sc (21)	K (19)	Ga (31)	Y (39)
Finisce a	He (2)	Be (4)	Ne (10)	Mg (12)	A (18)	Cu (29)	Ca (20), Zn (30)	Kr (36)	Pd (46)

Livello	$N_{VI\ VII}$	O_I	$O_{II\ III}$	$O_{IV\ V}$	P_I	$P_{II\ III}$	$P_{IV\ V}$	Q_I	$Q_{II\ III}$
Osservato a	Dy (66)	Sn (50)	Sn (50)	Pt (78)	Th (90)	Bi (84)	-	-	- -
Comincia a	Ce (58)	Rb (37)	In (49)	La (57)	Cs (55)	Tl (81)	Ac (89)?	(87)	Ac (89)?
Finisce a	Lu (71)	Sr (38), Cd (48)	Xe (54)	Au (79)	Ba (56), Hg (80)	EmRa (86)	—	Ra (88)	—

Possiamo rappresentare almeno le prime rette dei diagrammi in buona approssimazione con una relazione della forma

$$\sqrt{\frac{\nu'_x}{R}} = \frac{1}{n}(Z - \sigma), \qquad (17)$$

ove n è 1 per la serie K, 2 per la serie L, ecc. e σ è una costante caratteristica di ogni retta.

Questa relazione equivale all'altra

$$\nu'_x = \frac{R}{n^2}(Z - \sigma)^2,$$

ossia alla

$$h\,\nu_x = \frac{hcR}{n^2}(Z - \sigma)^2, \qquad (18)$$

la quale ci dice che in prima approssimazione *l'energia di ogni livello atomico interno è inversamente proporzionale al*

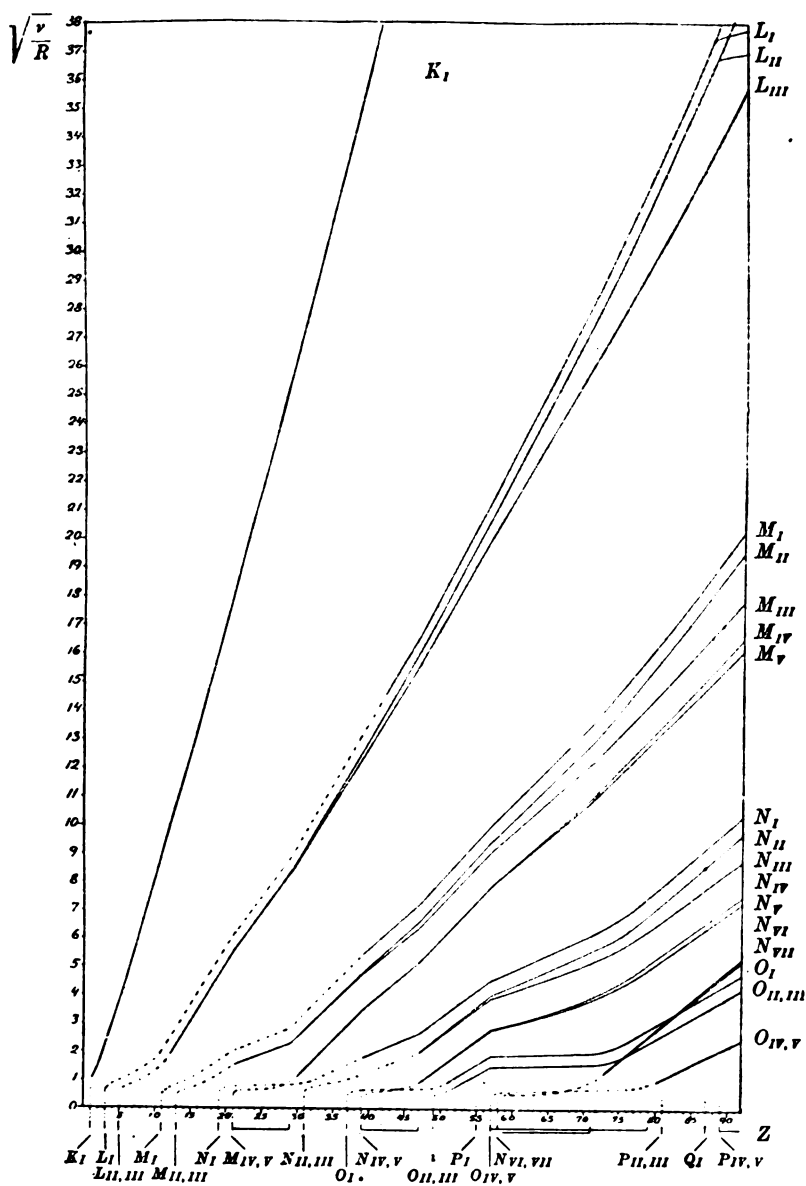



Fig. 68 - Diagramma del Moseley per le discontinuità d'assorbimento dei raggi X.

quadrato del numero d'ordine del livello e direttamente proporzionale al quadrato del numero atomico diminuito di una quantità costante per ogni tipo di livelli.

Vedremo nel Cap. VII il significato del numero n; diamo qui solo qualche cenno relativamente a σ. Esso viene chiamato *numero di schermo totale* (1). Il suo valore per livelli molto profondi cambia di poco col numero atomico: per gli altri invece cresce col numero atomico dell'elemento, a partire da un valore minimo. È evidente che esso rappresenta la misura in cui la carica nucleare sotto la cui azione si trova un elettrone di una certa schiera (n) è ridotta dalla presenza degli altri elettroni atomici. Questi si trovano a far parte di schiere che precedono o seguono quella a cui appartiene l'elettrone considerato. Perciò il numero di schermo si potrà pensare separato in due parti, di cui una σ_i dipendente dalle schiere elettroniche interne e l'altra σ_e da quelle esterne:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e , \tag{19}$$

ove σ_i prende il nome di *numero di schermo interno* e σ_e quello *di numero di schermo esterno*. Per lo stesso tipo di livelli σ_i dovrà rimaner costante in prima approssimazione al variare del numero atomico, σ_e invece è da presumere che abbia a crescere col numero atomico.

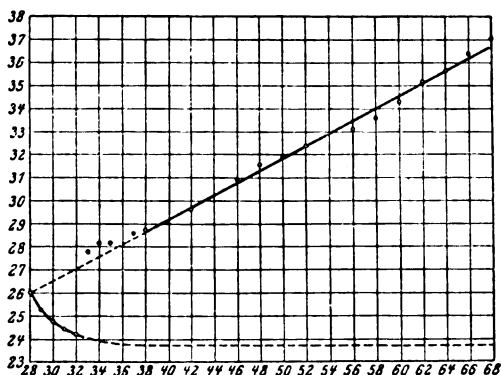



Fig. 69 *a*) - Valore dei numeri di schermo per i livelli $M_{IV, V}$ secondo O. Laporte, «Sommerfeld-Festschrift», pag. 126, Leipzig, 1928.

I grafici delle figg. 69 *a*) *b*) dedotti da O. Laporte si ri-

(1) È consuetudine usare la lettera σ, sia pei coefficienti d'assorbimento, sia pei numeri di schermo. Ci manteniamo fedeli alla consuetudine sicuri che il lettore non potrà fare confusione fra il significato della lettera nei due casi.

feriscono al caso di livelli energetici poco profondi dell'atomo ($M_{IV, V}$, $N_{IV, V}$) e sono utili a dare un'idea del comportamento delle due parti che compongono il numero di schermo. La curva inferiore rappresenta l'andamento del numero di schermo interno, quella superiore del numero di schermo totale. La differenza di ordinata fra le due curve è il numero di schermo esterno, che come si vede aumenta di circa 0,7 unità per ogni elettrone aggiunto all'esterno della schiera elettronica.

Fig. 69 b) - Valore dei numeri di schermo pei livelli $N_{IV, V}$ secondo O. Laporte.

La formula (18) è una prima approssimazione molto grossolana del valore dell'energia di un livello atomico, come si comprende sia dalle grandi irregolarità segnalate per l'andamento dei singoli livelli empirici, sia dal fatto stesso che anche i livelli più regolari, a cui la formula si riferisce, non seguono esattamente una retta, ma piuttosto curve lievissime, con la concavità verso l'alto. Questo indica che al primo termine rappresentato dalla relazione precedente dovranno essere aggiunti termini correttivi. A questi sarà affidata anzi la rappresentazione della struttura dei singoli livelli a eguale nome, che la relazione data non giustifica. Ci occuperemo di questo quando avremo introdotto ulteriori elementi a definire i livelli energetici (Cap. VII, § 2).

In ogni modo la forma semplice che ha l'espressione dell'energia dei livelli più profondi K ed L permette di ottenere dal grafico per extrapolazione o intrapolazione il valore dei livelli sconosciuti per un elemento a numero atomico noto. Questo ad esempio è stato fatto per la discontinuità K dell'elemento a numero atomico 61 e il valore teorico è stato trovato in buon accordo con lo sperimentale.

b) Il meccanismo d'emissione dei raggi X caratteristici.

7. – Le condizioni d'eccitazione dei raggi X caratteristici.

Come ogni elemento ha uno spettro ottico di righe che serve a individuarlo, così esso possiede uno spettro d'emissione nella regione delle alte frequenze costituito di radiazioni separate, che gli sono caratteristiche.

Proponiamoci di ricercare le condizioni nelle quali si formano queste radiazioni.

Disponiamo lo spettro d'assorbimento di un elemento accanto a quello d'emissione in corrispondenza di lunghezze d'onda (fig. 70 e Tab. XV). Vediamo subito che i gruppi delle righe d'emissione si addensano presso le discontinuità d'assorbimento dalla parte delle λ maggiori, cioè delle frequenze minori.

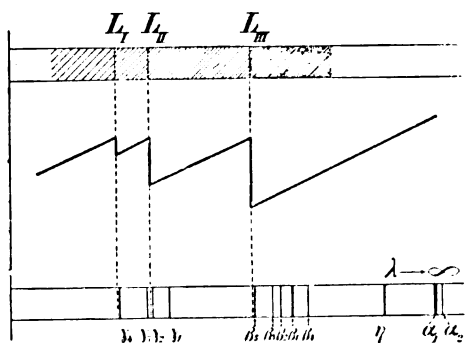



Fig. 70 - Relazione fra le lunghezze d'onda delle discontinuità d'assorbimento e delle righe ad alta frequenza.

A ogni discontinuità d'assorbimento corrisponde cioè un gruppo di radiazioni ognuna delle quali definisce una quantità elementare d'energia emessa inferiore a quella assorbita dall'atomo al momento della ionizzazione del livello che essa precede.

Il significato di quest'osservazione appare chiaramente se teniamo presenti anche i resultati della seguente esperienza.

Facciamo funzionare un tubo generatore di raggi X sotto tensioni crescenti e analizziamo con uno spettrografo la radiazione che si ottiene.

Fino a che *la tensione applicata agli elettrodi del tubo non ha raggiunto il valore corrispondente all'energia di un livello energetico dell'elemento che è all'anticatodo non ha luogo emissione del gruppo di righe che è riferito a quel livello.*

Per fissare le idee, con anticatodo di platino alla tensione di 13900 volt si ottiene l'emissione di gruppi di radiazioni le cui frequenze sono inferiori al limite d'assorbimento L_I del platino, a cui corrisponde il potenziale in questione. Se si aumenta il potenziale fino a 78100 volt, che corrisponde all'energia del livello K del platino, si riesce a eccitare anche un altro gruppo di radiazioni a frequenza inferiore, ma poco lontana da quella del livello K.

TABELLA XV.

Discontinuità d'assorbimento di Pt $\frac{\nu'}{R}$	Righe di emissione $\frac{\nu''}{R}$
L_{III} 851.26	
	844.93
	833.90
	828.80
	......
L_{II} 976.70	
	924.71
	866.28
	851.57
	......
L_I 1022.48	
	1018.17
	984.52
	978.07
	......
K 5764	
	5760
	5577
	4918
	4793

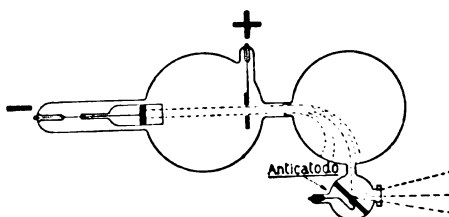



Fig. 71 - Disposizione del Whiddington per l'eccitazione dei raggi X con elettroni di velocità nota.

I singoli gruppi di righe, che per ogni elemento compaiono quando la tensione eccitatrice ha raggiunto il valore di uno dei livelli energetici, prendono il nome dal livello che definisce la loro eccitazione. Quindi il gruppo di radiazioni che corrisponde a uno dei livelli M si chiama *serie* M, quello per cui è necessario raggiungere la tensione dei livelli L prende il nome di *serie* L, e le radiazioni che richiedono la tensione corrispondente all'energia del livello K, si chiamano radiazioni della *serie* K.

Un altro modo di vedere la stessa cosa deriva da esperienze eseguite da R. Whiddington nel 1921. Egli, in un tubo a gas residuo produceva un fascio elettronico e mediante un campo magnetico esterno lo deviava in modo che arrivasse sull'anticatodo, posto in un'appendice laterale del bulbo principale (fig. 71). Di qui veniva fatta uscire la radiazione eccitata dagli elettroni. Il valore del campo magnetico necessario per produrre la deviazione conveniente serviva a misurare la velocità degli elettroni inviati sull'anticatodo. Que-

sta non era per sua natura omogenea e veniva in più variata col variare il potenziale d'eccitazione.

Finchè sull'anticatodo arrivavano solo elettroni di velocità inferiore a un certo valore critico non si verificava emissione di radiazioni del gruppo ricercato. Queste invece si presentavano appena l'energia cinetica degli elettroni bombardanti eguagliava l'energia di quello che chiamiamo un livello atomico.

Nel descrivere le esperienze di M. de Broglie abbiamo detto che per ottenere emissione elettronica dai metalli bisogna che il radiatore primario sia di numero atomico superiore a quello del secondario.

Questo avviene appunto perchè l'energia dei livelli omonimi cresce col crescere del numero atomico, e con questo cresce anche il quanto delle radiazioni monocromatiche omonime.

Con elementi pesanti è quindi più facile, in condizioni d'eccitazione convenienti, provocare emissione di radiazioni la cui energia supera quella di ionizzazione del livello energetico di un atomo leggero, ed è capace quindi di compiere tale lavoro.

Lo stesso Barkla aveva verificato che per ottenere la radiazione caratteristica di un elemento determinato per *fluorescenza*, bisognava irradiarlo con la radiazione proveniente da un atomo più pesante e cioè dotato di radiazioni caratteristiche la cui frequenza era superiore a quella delle radiazioni secondarie da eccitare.

Per questa ragione è stato detto che presso i raggi X vale la legge, che Stokes ha verificato presso le fluorescenze ottiche.

Belle esperienze che illustrano il principio di eccitazione dei raggi X caratteristici ha eseguito P. Auger con la camera di ionizzazione del Wilson. In essa egli aveva introdotto del kripton, e lo ionizzava con un fascio istantaneo di raggi X. Sulle fotografie stereoscopiche eseguite (Tav. IX) egli otteneva sempre una coppia di fotoelettroni. Il cammino nel gas di uno dei due fotoelettroni era molto breve quando la tensione efficace applicata agli estremi del tubo generatore

superava di poco i 14000 volt. L'altra traccia in queste condizioni aveva cammino superiore e corrispondente all'energia di 12000 volt. Coll'aumentare il potenziale d'eccitazione del tubo, mentre questa traccia rimaneva di lunghezza costante, la prima cresceva conformemente all'aumento di potenziale sopra i 14000 volt.

La cosa si spiega coll'ammettere che la prima traccia sia dovuta a un fotoelettrone proveniente dal livello K del kripton, che ha appunto un'energia di legame di 14000 volt. L'altra traccia invece è determinata da un fotoelettrone uscito dal livello L del kripton sotto l'azione della radiazione Kα dello stesso kripton ($V = V_K - V_L = 14000 - 2000 = 12000$ volt). Il secondo fotoelettrone non è mai scompagnato dal primo; esso, e cioè la radiazione Kα che lo libera, ha come condizione d'esistenza la ionizzazione del livello K del kripton.

Le energie elettroniche come le energie dei quanti di radiazione incidenti debbono dunque raggiungere il valore corrispondente al lavoro di ionizzazione di un livello atomico, perchè si verifichi l'emissione di un determinato gruppo di raggi X. Possiamo cioè concludere che *l'emissione di ogni gruppo di radiazioni richiede la preventiva ionizzazione del corrispondente livello interno dell'atomo.*

Superato il valore critico del potenziale d'eccitazione di un determinato gruppo di radiazioni, l'energia elettrica in eccesso va a favore dell'intensità delle righe del gruppo che è eccitato, così come indica la fig. 72 in cui è rappresentata l'intensità della riga Lα_1 dell'argento al crescere della tensione eccitatrice.

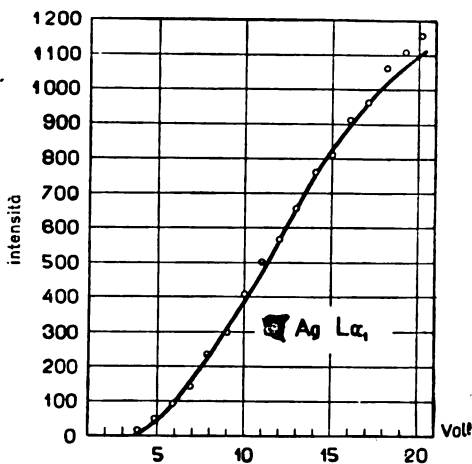



Fig. 72 - Intensità della riga Lα_1 dell'argento in funzione della tensione eccitatrice.

8. – Le serie di righe della regione spettrale ad alta frequenza.

Nella Tabella XVI sono elencati i valori di $\frac{\nu'}{R}$ per il livello K e i livelli L_{II} ed L_{III} di alcuni elementi. A fianco di questi valori sono scritte le differenze fra il $\frac{\nu'}{R}$ del livello K e quello degli altri due livelli. Nella terza colonna stanno i valori sperimentali del $\frac{\nu'}{R}$ per le radiazioni α_1 ed α_2 degli elementi stessi. Vediamo che la frequenza di ogni radiazione elencata corrisponde, entro i limiti degli errori sperimentali, alla differenza delle frequenze dei livelli K ed L_{II} L_{III}.

In generale dalla sistematica delle radiazioni ad alta frequenza, caratteristiche di un determinato elemento, si riconosce che *le righe dei singoli gruppi di radiazioni* X (K, L, M, *ecc.*) *hanno sempre frequenza uguale alla differenza delle frequenze corrispondenti a due discontinuità d'assorbimento.* Precisamente le radiazioni che appartengono al medesimo gruppo hanno a comune la discontinuità a frequenza più elevata, che è quella del livello da ionizzare, perchè le radiazioni del gruppo si eccitino.

TABELLA XVI.

Elemento		$\frac{\nu'}{R}$	$\frac{1}{R}(\nu'_K - \nu'_L)$	$\frac{\nu'_\alpha}{R}$ oss.
Pt	K	5764.0		
	L_{II}	978.7	4785.3	4793 α_1
	L_{III}	852.0	4912	4918 α_2
W	K	5113.8		
	L_{II}	850.6	4263.2	4267.8 α_1
	L_{III}	752.1	4361.7	4363.3 α_2
Ag	K	1879.1		
	L_{II}	260.1	1619.0	1619.55 α_1
	L_{III}	245.7	1633.4	1632.29 α_2
Pd	K	1794.0		
	L_{II}	245.7	1548.3	1548.12 α_1
	L_{III}	234.1	1559.9	1559.68 α_2

Facciamo una rapida analisi delle singole serie ad alta frequenza da cui deriva spontanea l'interpretazione del processo d'emissione dei raggi X caratteristici.

Serie **K**: consiste di 2 doppietti principali di righe α_1 α_2 β_1 β_2, elencate per ordine d'intensità. Queste ultime sono a loro volta doppie.

Le frequenze del primo doppietto corrispondono alle differenze:

$$\nu_{\alpha_2} = \nu_K - \nu_{L_{II}} \quad ; \quad \nu_{\alpha_1} = \nu_K - \nu_{L_{III}},$$

quelle del secondo alle differenze:

$$\nu_{\beta_1} = \nu_K - \nu_{M_{II,\,III}} \quad ; \quad \nu_{\beta_2} = \nu_K - \nu_{N_{II,\,III}},$$

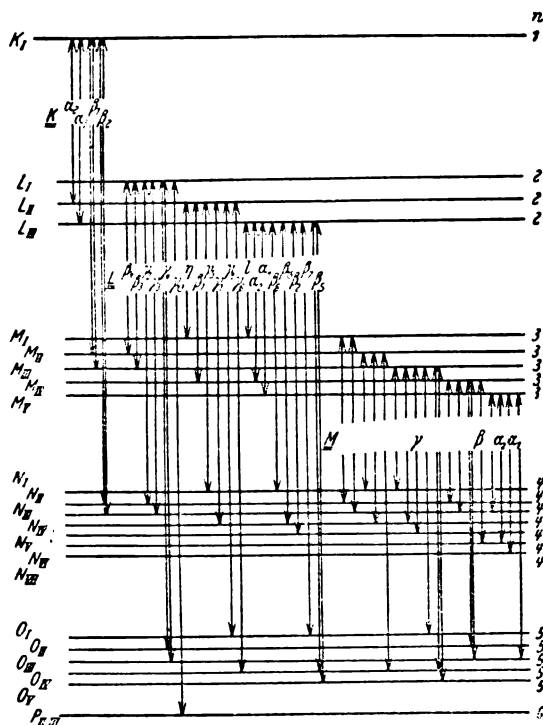



Fig. 73 - Diagramma delle transizioni corrispondenti a radiazione fra i livelli energetici interni dell'uranio.

In generale possiamo dire che le frequenze delle righe della serie K coincidono con le differenze di frequenza della discontinuità K e della 2ª e 3ª discontinuità L, M, N, ecc

Se si portano in ascisse i numeri atomici degli elementi, e in ordinate le radici quadrate delle frequenze (o di $\frac{\nu'}{R}$) si trova che le radiazioni K degli elementi successivi stanno sopra una linea prossimamente rettilinea (legge del Moseley). Più precisamente per le righe K possiamo scrivere la relazione:

$$\nu = c\,R\,(Z-1)^2\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right).$$

È da notare che non esistono radiazioni corrispondenti alle differenze $\nu_K - \nu_{L_I}$, $\nu_K - \nu_{M_I}$, ecc.

Serie L. È un complesso assai più numeroso di righe. Alcune di esse costituiscono un insieme analogo a quello della serie K e corrispondono alle differenze: $\nu_{L_I} - \nu_{M_{II}}$; $\nu_{L_I} - \nu_{M_{III}}$; ecc. della prima discontinuità L_I colla 2ª e 3ª M, N, ecc.

Inoltre si hanno qui i doppietti:

$$\nu_{L_{II}} - \nu_{M_I} \quad ; \quad \nu_{L_{III}} - \nu_{M_I} \quad ; \quad \text{ecc.},$$

differenze delle 2° e 3° discontinuità L con le prime M, N, ecc.

Seguono gruppi di tripletti corrispondenti alle differenze:

$$\nu_{L_{II}} - \nu_{M_{IV}} \quad ; \quad \nu_{L_{III}} - \nu_{M_{IV}} \quad ; \quad \nu_{L_{III}} - \nu_{M_V} \quad ; \quad \text{ecc.}$$

Fra le radiazioni L mancano le frequenze corrispondenti alle differenze fra: 1°, 2° e 3° livello L e 1°, 2° e 3° livello M, ecc., rispettivamente.

Inoltre non s' incontrano le frequenze: $\nu_{L_{II}} - \nu_{M_V}$, $\nu_{L_I} - \nu_{M_{IV}}$, $\nu_{L_I} - \nu_{M_V}$ e analoghe.

Anche per le righe di elementi diversi corrispondenti alle medesime differenze vale nella serie L una legge analoga a quella del Moseley per le discontinuità o per le radiazioni K. In particolare per le frequenze delle radiazioni L più intense di elementi a diverso numero atomico si può scrivere la relazione:

$$\nu = cR\,(Z-7{,}4)^2\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right).$$

Serie M *ed* N. Poche sono le radiazioni note di queste serie ed esse sono state messe in evidenza presso gli elementi più pesanti.

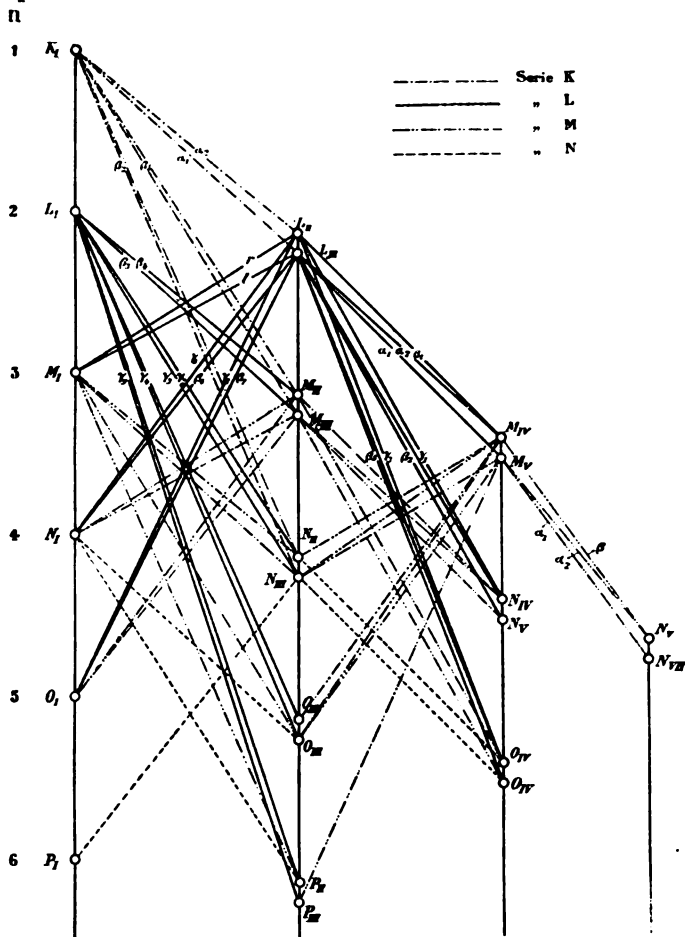



Fig. 74 - Altra forma di rappresentazione delle transizioni corrispondenti a radiazione fra livelli energetici interni. I livelli a egual numero d'ordine delle diverse schiere sono su una stessa verticale.

Delle prime in particolare si può dire che debbono consistere nelle differenze:

$$\nu_{M_I} - \nu_{N_{II}} \quad ; \quad \nu_{M_I} - \nu_{N_{III}}$$

$$\nu_{M_{II}} - \nu_{N_I} \quad ; \quad \nu_{M_{III}} - \nu_{N_I},$$

simile ai primi due gruppi della serie L, e nelle

$$\nu_{M_{II}} - \nu_{N_{IV}} \quad , \quad \nu_{M_{III}} - \nu_{N_{IV}} \quad , \quad \nu_{M_{III}} - \nu_{N_{V}} \, ,$$

simili al terzo gruppo della serie L.

Anche qui non si riscontrano le differenze analoghe a quelle che non si riscontrano presso le serie L.

In più esistono qui altre radiazioni come le:

$$\nu_{M_{IV}} - \nu_{N_{II}} \quad ; \quad \nu_{M_{IV}} - \nu_{M_{III}} \quad ; \quad \nu_{M_{V}} - \nu_{N_{III}} ; \text{ ecc.}$$

In generale la piccola copia di materiale raccolto non permette di costruire la sistematica completa delle serie più elevate.

9. – Il processo d'emissione delle radiazioni caratteristiche ad alta frequenza.

La proprietà delle radiazioni caratteristiche ad alta frequenza di corrispondere almeno in prima approssimazione alla differenza delle frequenze relative a due discontinuità d'assorbimento permette:

1°) di determinare la posizione spettrale di queste per via indiretta quando sia difficile misurarla direttamente per difficoltà tecniche.

2°) di risalire in maniera semplice al meccanismo atomico da cui segue lo scatenarsi dei raggi X caratteristici.

Il primo fatto è ovvio; ci fermeremo piuttosto sul secondo.

Moltiplichiamo per h, costante del Planck, ambedue i termini della relazione caratteristica di una delle righe ad alta frequenza di un elemento; otteniamo

$$h\nu = h\nu_x - h\nu_y \quad [x, y = K, L, M, ...] \qquad (20)$$

$h\nu_x$ e $h\nu_y$ rappresentano l'energia dei due livelli atomici corrispondenti alle frequenze ν_x e ν_y, quindi *l'energia emessa dall'atomo sotto forma di un quanto ad alta frequenza è la differenza delle energie di due determinati livelli atomici.*

Abbiamo inoltre osservato che per eccitare l'emissione della riga di frequenza ν si deve ionizzare il livello a maggior

energia da cui dipende ν: Ionizzare l'atomo significa fornirlo di un' energia superiore a quella che possedeva prima ed eguale precisamente al lavoro compiuto per estrarre un'elettrone da una delle sue schiere.

Per questo l'atomo è in condizioni instabili, come un sistema meccanico qualunque che non si trova al valor minimo della sua energia potenziale. L'atomo tenderà allora a riprendere il suo stato normale, a cui corrisponde energia minima ed equilibrio stabile.

Se un elettrone di un livello a minore energia passa ad occupare lo stato energetico rimasto disponibile dopo la ionizzazione, il livello distrutto viene restaurato e l'atomo che è rimasto ionizzato in un livello meno elevato ha discesa la scala delle energie avvicinandosi alla condizione normale. L'eccesso dell'energia fra lo stato atomico iniziale di questo processo e il finale si manifesta all' esterno sotto forma di radiazione monocromatica della frequenza corrispondente a quella definita da una delle relazioni (20).

Ma l'atomo non è ancora pervenuto allo stato normale, perchè è ancora ionizzato. Un elettrone di un livello più esterno ricadendo sul livello rimasto incompleto fa compiere all'atomo la discesa di un ulteriore gradino energetico. Seguirà l'emissione di altra radiazione appartenente a una serie successiva a quella che prende il nome dal livello inizialmente ionizzato.

L'atomo raggiunge così per gradini successivi lo stato normale e si spiega come l'emissione della serie connessa col livello ionizzato sia sempre accompagnata dall'emissione di serie a minore frequenza.

L'energia spesa tutta in una volta nella ionizzazione atomica viene restituita come somma di quantità elementari corrispondenti alle radiazioni che connettono i successivi livelli energetici dell'atomo.

Tutto questo può essere riassunto in una formulazione assai importante: *una radiazione monocromatica ad alta frequenza rappresenta un quanto d'energia liberato quando l'atomo ricade da un livello energetico più elevato a un altro di energia inferiore.*

L'elettrone che eseguisce questa modificazione energetica passa da una regione dove il suo legame all'atomo è meno forte a una in cui lo è di più.

Ora là dove il legame è più debole l'energia totale dell'elettrone nel campo del nucleo è più grande. Si può quindi dire anche che *l'emissione di una radiazione monocromatica ad alta frequenza corrisponde alla transizione di un elettrone fra una posizione in cui esso possiede energia più elevata a una in cui ne possiede un valore inferiore.*

Vedremo che nella regione ottica l'emissione delle radiazioni segue un processo identico. Una differenza fra i due casi esiste tuttavia nel processo d'eccitazione atomica.

10. – La struttura fine delle righe e delle discontinuità d'assorbimento dei raggi X.

Oltre alle righe che rientrano nello schema generale descritto nei paragrafi precedenti si notano talvolta dalla parte delle lunghezze d'onda più corte altre righe più deboli e assai vicine alle righe di serie. La loro presenza può esser rivelata solo mediante un'analisi molto minuta della struttura delle righe di serie. L'immagine della radiazione riprodotta su una lastra viene cioè esaminata con un microfotometro che riproduce tutti i dettagli della curva d'annerimento corrispondente.

Il microfotometro che è di grande ausilio nello studio di molte particolarità spettrali consiste (fig. 75) di una sorgente luminosa lineare molto sottile F_1 (fenditura illuminata da un filamento S) che viene proiettata dall'obbiettivo di un microscopio sulla regione della lastra che si deve esaminare, L. Un obbiettivo a eguale apertura proietta la superficie illuminata della lastra sulla fenditura F_2, che limita la parte esposta di una cella

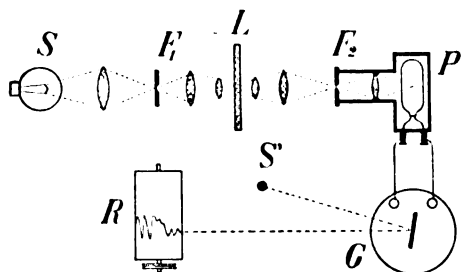



Fig. 75 - Schema di disposizione microfotometrica. La descrizione è nel testo.

fotoelettrica o di un termoelemento lineare in vuoto, *P*, connesso con un galvanometro a inerzia piccolissima, *G*.

Le deviazioni che compie il galvanometro, man mano che la lastra scorre davanti all'immagine della prima fenditura, vengono in generale registrate su carta sensibile posta sopra un tamburo *R*, rotato da un motore sincronicamente alla traslazione della lastra.

In questo modo con la riga $L\alpha_1$ del molibdeno, 5,3943 A, a potenziali diversi si ottengono le curve riprodotte nella

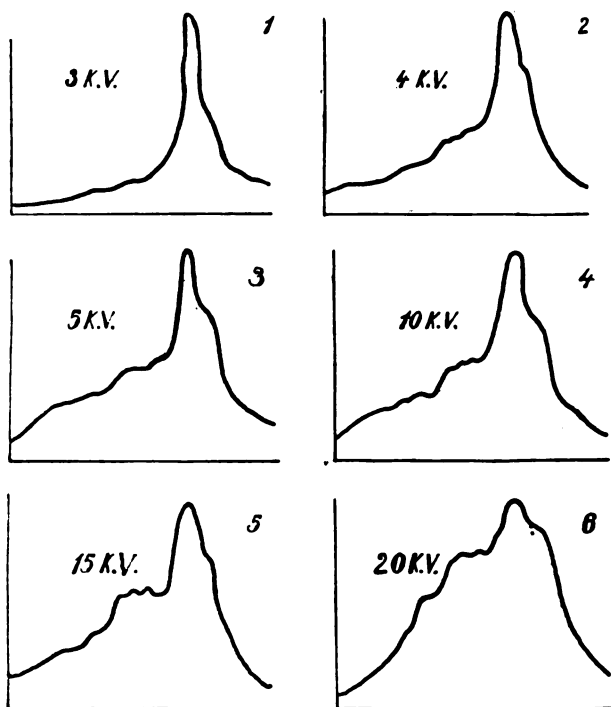



Fig. 76 - Fotometrie della riga $L\alpha_1$ del molibdeno a diverse tensioni d'eccitazione.

fig. 76. L'analisi di queste curve è data nello schema 77. La riga α_1, 5,3943 A, del molibdeno a potenziali diversi presenta quindi la struttura indicata nella Tabella XVII. Con la riga α_2 che accompagna sempre la α_1 al di sopra di 4000 volt compaiono anche le 5,3792 ; 5,3743 ; 5,3691 ; 5,3600 A. Sopra 20000 volt compaiono anche le 5,3511 e le 5,3426.

TABELLA XVII

Riga	λ in A	$\frac{\nu}{R}$	Note
α_2	5.4025	168.67	al di sotto di 4000 Volt
α_1	5.3943	168.93	
1	5.3792	169.41	sopra 4000 Volt
2	5.3743	169.60	
3	5.3691	169.72	
4	5.3600	170.01	da 4000 Volt
5	5.3511	170.29	da 20000 Volt
6	5.3426	170.57	dubbia

Il modo d'eccitazione di queste radiazioni indica che esse sono emesse da atomi dell'anticatodo che casualmente hanno subìto una ionizzazione multipla o nello stesso livello o in livelli di diverso nome.

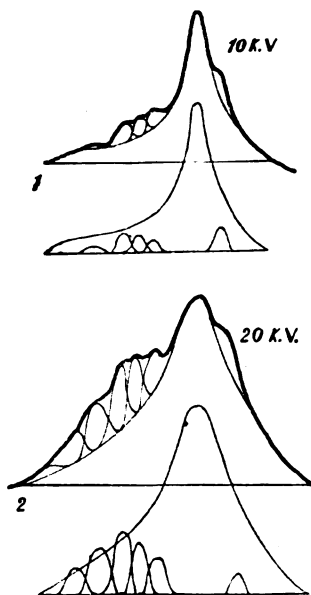



Fig. 77 - Analisi di due delle microfotometrie della fig. 76.

In seguito a ionizzazione doppia l'atomo raggiunge uno stato energetico più elevato che non in una ionizzazione semplice. Coi livelli ionizzati subiscono aumento d'energia rispetto al valore normale anche gli altri livelli non ionizzati. I salti elettronici che lo riportano alla ionizzazione semplice hanno quindi luogo fra livelli alquanto diversi da quelli che l'atomo possiede quando ha perduto un solo elettrone. Ne resultano quindi righe spostate verso le lunghezze d'onda minori. L'intensità di queste righe è assai inferiore a quella delle righe normali di serie. Infatti la probabilità di una ionizzazione multipla è molto piccola rispetto a quella di una ionizzazione semplice e gli atomi che si trovano nelle condizioni eccezionali sono in numero inferiore di quelli che si trovano nelle condizioni normali.

Le righe che vengono emesse da atomi ionizzati più di una volta si dicono *righe di ordine superiore* dei raggi X e

in un primo tempo sono state anche designate come righe di scintilla dei raggi X, perchè negli spettri ottici ottenuti da una scintilla prevalgono le radiazioni provenienti da atomi ionizzati una o più volte.

Quest'ultima locuzione è inesatta perchè in effetto anche gli spettri ordinari dei raggi X provengono da un atomo ionizzato e perciò anche ad essi è applicabile la locuzione di spettri di scintilla. Rispetto anzi all'altra locuzione più precisa essi sono spettri del *prim' ordine*, mentre i satelliti che accompagnano in opportune condizioni le righe del primo ordine si diranno del *secondo*, *terz' ordine* a seconda che provengono da atomi ionizzati due o più volte.

Come si vede dalle figg. 76, 77 anche a tensione inferiore a 4000 volt, a cui cominciano a manifestarsi le righe di ordine superiore, la radiazione $L\alpha_1$ del molibdeno è accompagnata da un satellite che giace dalla parte delle lunghezze d'onda maggiori. Il molibdeno è uno degli elementi di cui una delle schiere elettroniche è, anche in condizioni normali, incompleta. Queste righe secondo Coster e Druywesteyn si presentano appunto presso atomi che sono in condizioni di struttura simili a quelle del molibdeno. Esse si giustificano alla stessa maniera che i multipletti ottici di righe (Cap. IX), cioè come resultato dell' influsso che il momento magnetico di un anello non completo esercita sopra quello dei livelli impegnati direttamente nell'emissione o nell'assorbimento. Tuttavia la povertà del materiale fin qui raccolto in questo campo non ha permesso nè di far progredire l'analisi di queste radiazioni, nè di approfondire quella delle righe di ordine superiore.

Poichè le righe d'emissione corrispondono a passaggi elettronici fra livelli energetici diversi si può pensare che il problema dei satelliti delle righe di serie dei raggi X possa essere affrontato studiando invece le discontinuità di assorbimento dei raggi X. In effetto con tecnica conveniente si può mettere in evidenza che queste presentano una struttura fine, costituita di una successione di massimi e minimi dopo la discontinuità principale, dalla parte delle lunghezze d'onda minori. Non esiste tuttavia correlazione fra i feno-

meni che rivela l'emissione delle radiazioni e quanto fin qui è stato osservato in assorbimento.

Bisogna distinguere le strutture fini che presentano le discontinuità d'assorbimento di gas o vapori da quelle date da atomi o ioni legati in composto chimico.

Le prime in generale non si estendono al di là di una regione spettrale corrispondente al potenziale di ionizzazione superficiale di un atomo (10 volt). Le altre invece occupano regioni anche di qualche centinaio di volt e hanno distribuzione e intensità relative diverse da quelle dei vapori.

Nel primo caso, mentre la discontinuità principale corrisponde al lavoro d'estrazione completa di un elettrone atomico, le secondarie rappresentano il lavoro necessario per portare l'elettrone atomico dal suo livello interno fino a un livello ottico dell'atomo.

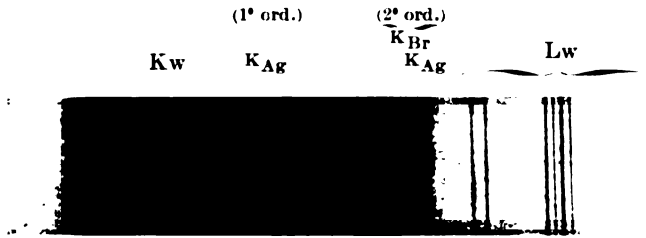
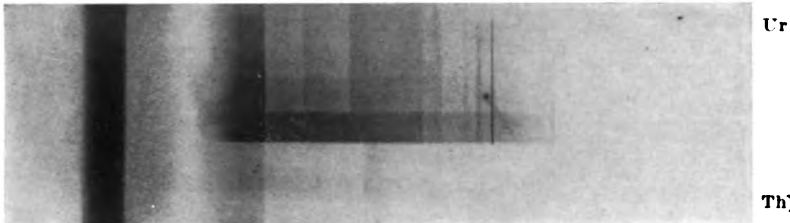
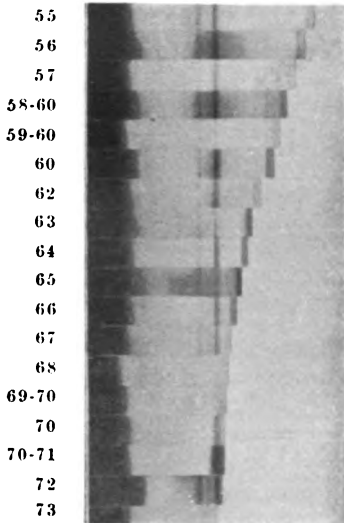
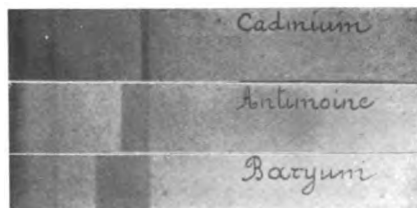
Quest'interpretazione è dovuta a W. Kossel. Ad essa R. de L. Kronig ha recentemente sostituita un'altra interpretazione valida per il caso di atomi legati in composto chimico o comunque facenti parte di un reticolo cristallino.

Nei cristalli fra le successive schiere atomiche la distribuzione del potenziale non è uniforme, ma è solcata da regioni alternatamente proibite e non proibite, cioè da regioni in cui un elettrone può esistere e da altre in cui esso non può penetrare.

Le discontinuità secondarie che si ottengono da elementi legati in una compagine cristallina sono appunto dovute all'arresto dell'elettrone estratto dall'atomo su una di queste regioni non proibite.

Qualitativamente per ora la distribuzione teorica di queste regioni e la legge di successione delle discontinuità secondarie di cui parliamo si corrispondono.

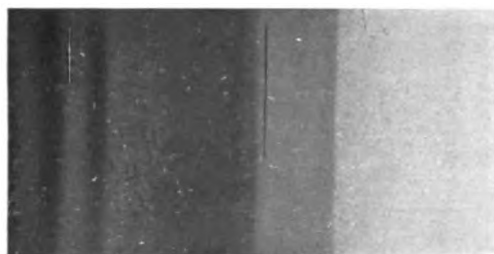
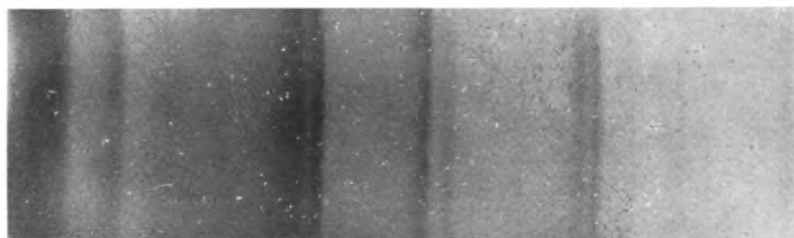
È stato supposto anche che alcune almeno delle discontinuità secondarie che si ottengono siano dovute a ionizzazione multipla dell'atomo. Tuttavia fin qui non si hanno prove sufficienti a sostenere quest'interpretazione.

DISCONTINUITÀ D'ASSORBIMENTO DEI RAGGI X
(M. de BROGLIE)

N. 1 - Discontinuità d'assorbimento di Ag e Br dell'emulsione e spettri d'emissione K ed L del tungsteno.

N. 2 - Discontinuità d'assorbimento L di uranio e torio.

N. 3 - Discontinuità d'assorbimento L di oro e platino.

N. 5 - Discontinuità d'assorbimento K di Cd, Sb, Ba e quella di Ag.

N. 4 - Discontinuità d'assorbimento degli elementi compresi fra $Z = 55$ e $Z = 73$.

SPETTRI DI VELOCITÀ DEGLI ELETTRONI

Spettri corpuscolari ottenuti con argento eccitato dalla riga K del tungsteno secondo M. de Broglie.

N. 1 K Ag – L M Ag α_1 α_2 KW – K Ag

N. 2 α_1 α_2 K Ag – L Ag; β K Ag – L Ag; β K Ag – M Ag; α_1 α_2 KW – K Ag; β_1 W – K Ag; α_1 α_2 KW – K Ag

N. 3 α K Ag – L Ag; α_1 α_2 KW – K Ag; β KW – K Ag; α_1 α_2 KW – L Ag

EMISSIONE ELETTRONICA CARATTERISTICA
(P. AUGER)

a) **Emissione elettronica caratteristica dell'argon eccitato a 40 kv. All'origine delle traiettorie lunghe e sottili dei fotoelettroni si nota un ispessimento dovuto a raggi β molli.**

b) **Emissione elettronica caratteristica del kripton.**

N. 1 - Con radiazione eccitante a 14 kv. Le traiettorie elettroniche secondarie sono brevi.

N. 2 - Con radiazione eccitante a 28 kv. Le traiettorie elettroniche secondarie sono lunghe come le primarie.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

M. DE BROGLIE: *Les Rayons X*. Paris, 1922.

M. ed L. DE BROGLIE: *Introduction à la physique des rayons X et gamma*. Paris, 1928.

A. SOMMERFELD: *Atombau und Spektrallinien*. Braunschweig, 1924,

A. LINDH: *Röntgenspektroskopie*, «Wien-Harms, Handb. d. Exper. Phys.» Bd. 24, 1930,

F. KIRCHNER: *Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen*, «Wien-Harms, Handb. d. Exper. Phys.» Bd. 25, 1930,

M. SIEGBAHN: *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*. II Auflage, Berlin, 1931.

TH. H. OSGOOD: *Spectroscopy of Soft X Rays*, «Phys. Rev. Suppl.», I, p. 228 1929.

R. DE L. KRONIG: *Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren*, «Zs. f. Phys.», vol. 70, p. 317, 1931.

Capitolo V.

I POTENZIALI CRITICI DEGLI ELEMENTI E I LIVELLI ENERGETICI ESTERNI DELL'ATOMO

1. – Urti elastici e anelastici fra atomi ed elettroni.

Se in un gas o vapore, i cui atomi non hanno affinità elettronica (cioè sono neutri e non appartengono alla categoria degli alogeni) lanciamo un fascio parallelo e sottile di elettroni *lenti*, notiamo che coll'aumentare della distanza dall'origine l'intensità del fascio diminuisce rapidamente e diminuisce pure la sua definizione. Gli elettroni del fascio nell'attraversare il gas subiscono cioè diffusione, come già abbiamo visto avvenire per le particelle α che attraversano la materia.

I fenomeni che si verificano in questo processo interessano sia gli elettroni che gli atomi, con cui i primi entrano in intima relazione.

Abbiamo detto di voler considerare solo elettroni estremamente lenti e allora la ionizzazione atomica sarà impossi-

bile e la produzione di raggi X caratteristici del gas esclusa. Anche l'eccitazione dei raggi X indipendenti, che segue la deviazione delle cariche elettriche nell' interno della materia, sarà trascurabile.

Fra atomo ed elettrone si verificheranno in generale solo relazioni analoghe a quelle che caratterizzano l'urto elastico fra due corpi e da esse procederà come conseguenza la riflessione sull' atomo dell' elettrone.

La misura della diminuzione dell' intensità del fascio elettronico lungo il suo percorso giustifica le leggi che si deducono in base a questo modo di considerare le cose. Tuttavia si nota che tale diminuzione non è indipendente nè dalla natura del gas attraversato nè dalla velocità che possiede l'elettrone. Anzi per ogni gas si trova un valore della velocità per cui l' intensità raggiunge un minimo (effetto Ramsauer). Questo valore è da mettere in relazione col diametro d'azione degli atomi collidenti e il fenomeno è sfruttato per ricavarne il diametro atomico dei gas o vapori in istato normale.

Non tutte le reazioni fra atomi ed elettroni lenti rientrano in questo schema teorico. Se gli atomi traversati dall'elettrone sono eccitati ed emettono radiazione, può avvenire che l'elettrone dopo aver sfiorato un atomo possegga energia cinetica superiore a quella che possedeva prima. La differenza fra le due energie cinetiche, prima e dopo la collisione con l' atomo, resulta eguale al quanto d' energia radiante emesso dall'atomo. Questo è stato dunque ceduto all'elettrone, che l' ha immagazzinato sotto forma cinetica.

Tale tipo di urto, che è meno prossimo allo schema meccanico precedente, si dice *urto anelastico (urto di seconda specie)* fra atomo ed elettrone.

Naturalmente può anche avvenire che durante un urto anelastico sia l'elettrone che cede tutta o parte della propria energia all'atomo e allora esso si ionizza oppure si eccita così da poter poi emettere radiazioni *(urto di prima specie)*.

L'emissione dei raggi X caratteristici è la conseguenza di un urto anelastico.

Anche l'emissione delle radiazioni ottiche può seguire un urto anelastico. Nei paragrafi seguenti ci occuperemo ap-

punto delle modalità con cui si presenta l'eccitazione delle radiazioni ottiche per urti anelastici. Deriveremo da questo studio la conoscenza dei livelli energetici che l'atomo può assumere quando ha assorbito energia dall'esterno in condizioni particolari.

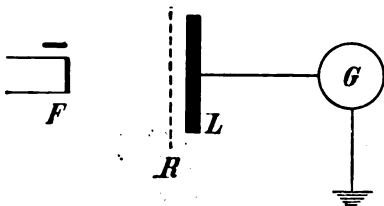



Fig. 78 - Disposizione schematica per lo studio dei potenziali critici per mezzo della corrente diretta.

2. – Potenziali di ionizzazione e di radiazione. Le esperienze di Franck ed Hertz.

In un ambiente occupato da un gas o da un vapore a bassa pressione inviamo un fascio elettronico proveniente dal filamento incandescente F (fig. 78) a cui è applicato un potenziale negativo. Riceviamo gli elettroni che hanno traversato il gas sopra una lastra L connessa al galvanometro G. La lastra L sia preceduta dalla rete R. Fra L e R è stabilita una piccola differenza di potenziale dell'ordine di mezzo volt che impedisce l'arrivo su L di elettroni la cui velocità è compresa fra 0 e questo valore.

Se il potenziale acceleratore degli elettroni emessi dal filamento cresce, il galvanometro segna una corrente crescente per oscillazioni successive così come indica la fig. 79, ottenuta da R. C. Williamson con vapori di potassio. Là

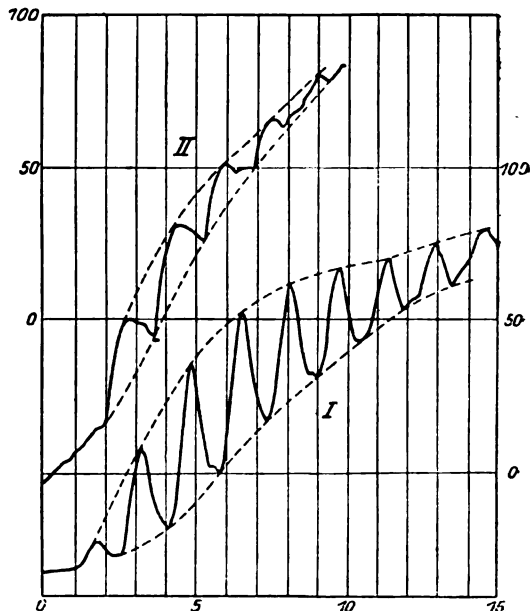



Fig. 79 - Potenziali critici del potassio ottenuti col metodo della corrente diretta da Williamson. Sull'asse delle ascisse sono i valori del potenziale, su quello delle ordinate le intensità di corrente.

dove l'intensità della corrente elettronica si abbassa, diminuisce il numero di elettroni che pervengono alla lastra ricevitrice, perchè una parte di essi subisce perdita d'energia lungo il proprio percorso. Questo avviene come si vede molte volte di seguito prima che sia raggiunto il potenziale di ionizzazione degli atomi gassosi.

L'atomo assorbe energia dalla particella con cui entra in collisione prima che l'energia di questa sia sufficiente a estrarne un elettrone.

Questo ha luogo per valori critici ben determinati del potenziale e questi valori critici sono diversi per gas diversi. Con mercurio Franck ed Hertz hanno ottenuto la curva della fig. 80 in cui solo l'abbassamento di corrente a 10,19 volt corrisponde a ionizzazione dell'atomo di mercurio.

Fig. 80 - Potenziali critici del mercurio ottenuti da Franck ed Hertz col metodo della corrente diretta.

Invece di misurare l'intensità diretta della corrente elettronica possiamo ottenere un resultato analogo misurando la corrente indiretta prodotta dal fascio elettronico che attraversa il gas o il vapore.

Gli elettroni emessi dal filo incandescente F (fig. 81) vengono lanciati dalla tensione acceleratrice V_1, stabilita fra il filo e la rete R, nello spazio fra R e la lastra L, ove si trova il gas o il vapore da studiare, a una pressione dell'ordine del centesimo di millimetro di mercurio. Fra R ed L domina un campo ritardante V_2, sufficiente a impedire agli elettroni di raggiungere direttamente la lastra L, che al solito è in comunica-

zione con l'ago di un elettrometro o è messa a terra attraverso a un galvanometro e a una forte resistenza.

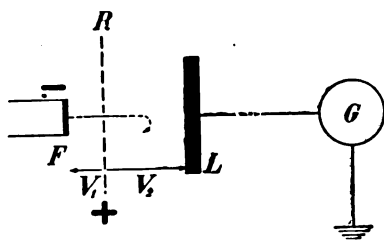



Fig. 81 - Disposizione schematica per lo studio dei potenziali critici col metodo indiretto.

Se gli elettroni che arrivano nello spazio fra R ed L producono ionizzazione degli atomi del gas o del vapore qui esistenti, sotto l'azione di V_2 gli ioni positivi si dirigono su L e i negativi su R. Quindi la carica negativa di L diminuisce e attraverso al galvanometro passa una corrente.

Il gas residuo del tubo sia idrogeno mantenuto allo stato atomico da una temperatura dell'ordine di 2000° C. Il dispositivo non semplice è dovuto a Olmstead e Compton ed è rappresentato nella fig. 82.

Se la tensione V_1 cresce a partire dal valore zero, prima di 10,15 volt il galvanometro non devia, ma da questo momento esso indica una corrente crescente rapidamente con la tensione fino a raggiungere la saturazione (fig. 83). A 12,08, volt ecc., si hanno nuovi aumenti della corrente del galvanometro, che, dopo 13,59 volt, continuando a crescere la tensione acceleratrice, non presenta più bruschi salti come quelli che hanno luogo in precedenza.

L' idrogeno atomico ha un solo elettrone collegato al nucleo, come resulta dalle misure di diffusione dei raggi X (Cap. I, § 9). Presso di esso deve dunque esistere un unico

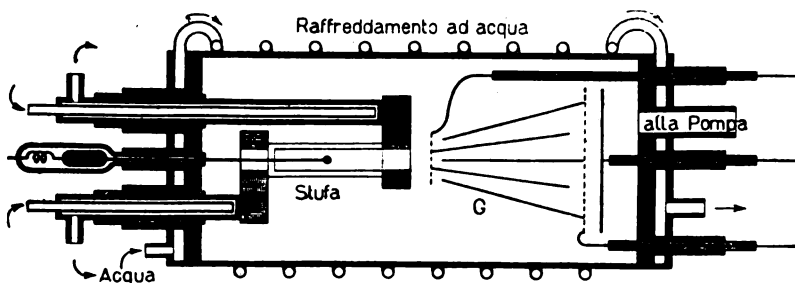



Fig. 82 - Disposizione di Olmstead e Compton per lo studio dei potenziali critici dell' idrogeno; G prolungamento delle due reti.

potenziale di ionizzazione e questo corrisponde al valore massimo del potenziale critico che rivela l'esperienza, cioè a 13,59 volt.

Nello spazio fra *L* ed *R* al momento in cui il potenziale acceleratore raggiunge per es. 10,15 volt avviene certo un fatto nuovo non identificabile con una ionizzazione.

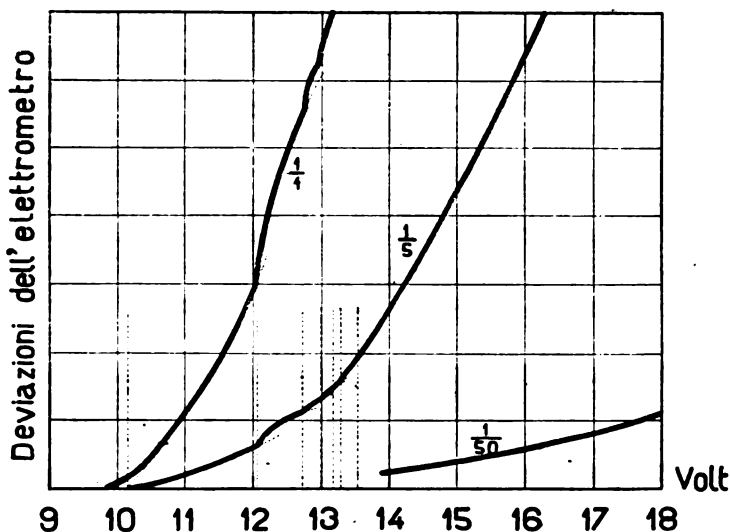



Fig. 83 - Potenziali critici dell'idrogeno ottenuti da Olmstead e Compton.

Sappiamo che quando un metallo è investito da radiazione in maniera più o meno energica si manifesta effetto fotoelettrico, il metallo perde cariche negative e si carica positivamente. La lastra *L* del dispositivo di Franck ed Hertz può dunque variare la sua carica iniziale anche senza che nel gas bombardato si verifichi ionizzazione; basta che esso venga colpito da radiazione. A 10,15 volt deve dunque aver luogo l'eccitazione per bombardamento elettronico di una radiazione dell'idrogeno, la quale determina l'effetto fotoelettrico del metallo di cui è costituita la lastra *L*.

La cosa viene dimostrata sperimentalmente. Sono possibili due tipi di verifica: 1°) spettroscopico; 2°) elettrico. Il primo metodo è naturalmente più convincente; il secondo

vale per analogia coi casi in cui i due metodi sono stati adoperati contemporaneamente.

Il primo consiste nell'esaminare direttamente con lo spettroscopio la regione fra L ed R in cui la radiazione dovrebbe esser eccitata. Si proietta a questo scopo la posizione media di tale regione sulla fenditura dello spettroscopio.

Nel caso dell' idrogeno la cosa presenta qualche difficoltà a esser realizzata, perchè una radiazione eccitabile con elettroni di 10,15 volt cade nell'ultravioletto meno accessibile. Ma se il tubo contiene invece vapori di sodio si trovano pure due potenziali critici principali di cui il primo a 2,1 volt e l'altro a 5,12 volt. Quest'ultimo è il potenziale di ionizzazione del sodio, mentre il primo è un potenziale di radiazione. Infatti quando esso è raggiunto si osserva allo spettroscopio il comparire e il successivo intensificarsi al crescere di V_1 delle righe gialle 5890 e 5896 A, caratteristiche di questo elemento.

Così per il calcio si trova il potenziale di radiazione 1,9 volt corrispondente all'emissione della riga 6573 A, mentre quello di ionizzazione si presenta solo a 6,01 volt.

Uno dei metodi elettrici per distinguere i potenziali di ionizzazione da quelli di radiazione è dovuto a Davis e Goucher e consiste in una lieve aggiunta al dispositivo già descritto (fig. 84).

Vicino alla lastra L è introdotta una seconda rete metallica R', estesa come le R. Fra la rete R' e la lastra ricevitrice L viene stabilita una differenza di potenziale V_3, che si può invertire e che ha valore molto piccolo rispetto al potenziale ritardatore V_2. Allora, se nello spazio fra R ed R' ha luogo ionizzazione, qualunque sia il segno della differenza di potenziale fra R' ed L, poichè questa differenza è piccola, non viene impedito l' arrivo su L degli ioni positivi. Invece, se nello spazio fra R ed R' si produce

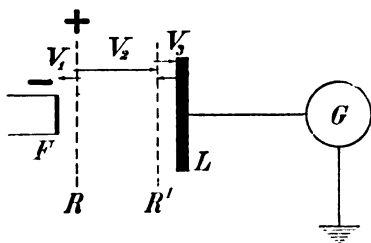



Fig. 84 - Disposizione schematica di Davis e Goucher per lo studio dei potenziali critici. L'inversione di V_3 permette di distinguere i potenziali di radiazione da quelli di ionizzazione.

una radiazione, possono verificarsi due fatti: *a*) quando L è positivo gli elettroni fotoelettrici ritornano al loro punto di partenza; in L arrivano però gli elettroni prodotti per effetto fotoelettrico sulla rete R', quindi L si carica negativamente; *b*) quando invece L è negativo gli elettroni fotoelettrici si allontanano da L e questo si carica positivamente.

Quindi *per inversione di* V_3, *se la corrente del galvanometro connesso a L segna corrente sempre dello stesso segno, il potenziale critico che si osserva è di ionizzazione, se invece la corrente è invertita, il potenziale critico è un potenziale di radiazione.*

La fig. 85 illustra l'andamento della corrente per potenziali di radiazione a 4,9 e 6,7 volt del mercurio e a quello di ionizzazione di 10,59 volt.

Fig. 85 - Comportamento della corrente indiretta pei potenziali di radiazione (4,9 e 6,7 volt) e per quello di ionizzazione (10,4 volt) del mercurio nel dispositivo di Davis e Goucher.

Altri procedimenti per distinguere i potenziali di radiazione da quelli di ionizzazione hanno escogitato Compton, Olmstead e Mackay.

3. – I resultati pel mercurio e l' interpretazione dei potenziali di radiazione.

Quando nel tubo del dispositivo di Franck ed Hertz è contenuto vapore di mercurio (basta un pressione di 0,014 mm. di mercurio) si ottiene la successione di potenziali critici rappresentati nella fig. 86 e nella Tabella XVIII. In essa accanto al valore del potenziale critico sperimentale è scritta la lunghezza d'onda della radiazione corrispondente e la tensione critica calcolata con la relazione $V\lambda = 12336$ (in cui V è in volt, se λ è in A). Si vede che l' interpretazione spettroscopica dei potenziali critici non è sempre facile nè univoca.

TABELLA XVIII – *Potenziali critici del mercurio.*

V oss.	λ	V calc.
4,68	2656,5	4,66
4,9	2537,0	4,86
5,32	2338 2313	5,34-5,28
5,47	2270,6	5,43
5,76	2150	5,73
6,04	(2043,05)	—
6,30	(1958,82)	—
6,73	1849,6	6,67
7,42	(1733,2)	—
7,46	(1654,2)	—
7,73	1603,93	7,69
8,35	1446,67	—
8,64	1435,61	8,58
8,86	1402,7 1400,03	8,79 8,81
9,37	2625,5 2656,5 1307,83	2 × 4,66 = 9,32 9,44
9,60	2656,5 2537	4,86 + 4,66 = 9,52 —
9,79	2537 2537 1268,9	— 2 × 4,86 = 9,72 9,73
10,39	potenziale di ionizzazione	

La gradinata dei potenziali di radiazione, che culmina nel potenziale di ionizzazione, realizzata con vapori di mercurio, suggerisce spontaneamente il significato fisico dei potenziali di radiazione.

Se l'energia impartita all'atomo durante l'urto elettronico non basta a ionizzarlo può però portarlo a un livello energetico superiore a quello che esso possiede normalmente, per quanto inferiore al limite di ionizzazione. Così però l'atomo non si trova più in condizioni d'equilibrio, dovrà quindi ritornare tosto allo stato iniziale restituendo l'eccesso d'energia acquistata nell'eccitazione. Questa restitu-

zione avviene sotto forma di radiazione monocromatica della frequenza che corrisponde all'eguaglianza $eV = h\nu$.

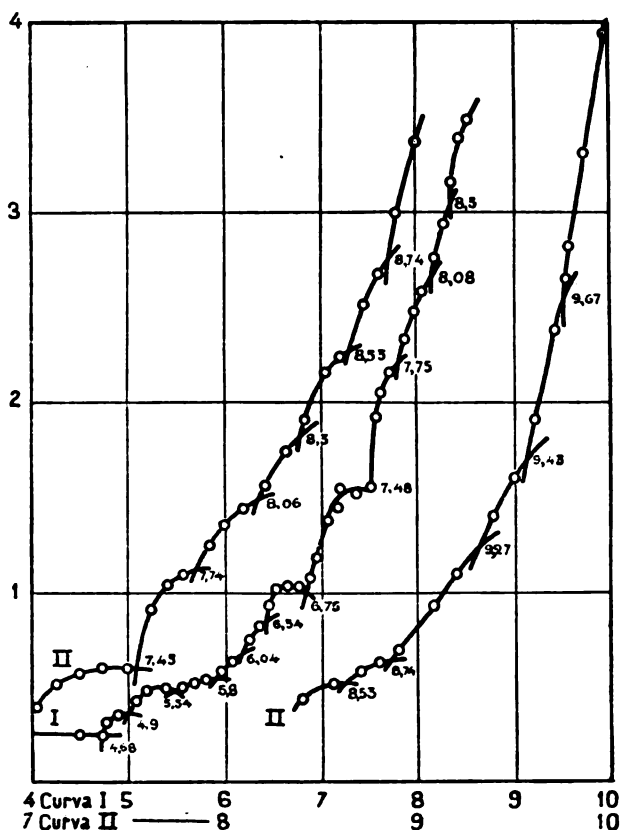



Fig. 86 - Potenziali critici del mercurio ottenuti col metodo indiretto.

La gradinata dei potenziali di radiazione dice in più che *l'atomo è suscettibile solo di una successione discreta di valori energetici*.

Questi valori, misurati dai potenziali critici dell'esperienza di Franck ed Hertz, costituiscono i *livelli energetici esterni dell'atomo*.

Nella regione dei raggi X l'atto d'emissione consiste nel passaggio di un elettrone da un livello completo a uno

resosi disponibile in seguito a ionizzazione e la radiazione emessa è appunto la differenza fra le energie di legame dell'elettrone nei due livelli iniziale e finale.

I potenziali di ionizzazione dei livelli interni all'atomo sono molto più grandi di quelli che compaiono nelle attuali esperienze; gli elettroni estratti in questo caso quindi appartengono alle schiere elettroniche più superficiali dell'atomo. Qui per far assumere all'atomo energia superiore alla normale non è necessario ionizzarlo. Basta che il legame di uno degli elettroni esterni venga allentato, cioè che l'elettrone sia allontanato dal suo livello normale fino a raggiungere un livello energetico su cui il controllo delle forze nucleari è meno sensibile, ma non ancora nullo.

La locuzione di *livelli esterni* è quindi naturale per questi livelli che in condizioni normali non sono occupati da elettroni atomici, ma che da essi possono esser raggiunti dopo conveniente assorbimento d'energia.

Essi costituiscono la continuazione all'esterno dell'atomo della successione di livelli su cui sono distribuiti i suoi elettroni.

La sistematica delle radiazioni ottiche conferma il processo d'assorbimento ed emissione qui delineato, permette di classificare gli stati energetici virtuali dell'atomo e di precisare le condizioni in cui avvengono le transizioni dall'uno all'altro stato.

Cominciamo col considerare, in vista di raggiungere questi resultati, la sistematica degli spettri degli elementi più semplici: *idrogeno atomico, elio semplicemente ionizzato, litio doppiamente ionizzato, berillio ionizzato quattro volte.*

4. – La sistematica delle radiazioni dell'idrogeno atomico.

L'idrogeno è in condizioni normali un gas biatomico, ma sotto l'azione di una scarica elettrica la sua molecola si decompone nei due atomi. Questi a loro volta possono essere eccitati a emettere luce.

Le radiazioni conosciute dell'idrogeno atomico possono esser suddivise in gruppi rappresentati da una delle relazioni empiriche seguenti:

$$\left.\begin{array}{llll}
1^0) \text{ Serie di Lyman} & \nu = cR_H\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{n^2}\right) & n = 2, 3, 4\ldots. \\
2^0) \text{ Serie di Balmer} & \nu = cR_H\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) & n = 3, 4, 5\ldots. \\
3^0) \text{ Serie di Ritz} & \nu = cR_H\left(\frac{1}{3^2}-\frac{1}{n^2}\right) & n = 4, 5, 6\ldots. \\
4^0) \text{ Serie di Bracket} & \nu = cR_H\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right) & n = 5, 6, 7\ldots. \\
5^0) \text{ Serie di Pfund} & \nu = cR_H\left(\frac{1}{5^2}-\frac{1}{n^2}\right) & n = 6, 7, 8\ldots.
\end{array}\right\} (1)$$

In esse ν è la frequenza, c la velocità della luce, $R_H =$ $= 109678 \text{ cm}^{-1}$.

La serie di Balmer è stata la prima ad esser messa in evidenza; essa comprende le più note radiazioni dell' idrogeno e cioè la riga rossa, l'azzurra e la violetta del suo spettro visibile; le stesse che compaiono in assorbimento nello spettro della cromosfera solare e che vengono indicate con i simboli H_α, H_β, H_γ. Le altre serie di righe sono state trovate in seguito per analogia e comprendono le radiazioni dell' estremo ultravioletto (serie di Lyman) e dell' estremo ultrarosso.

Le lunghezze d'onda dei primi termini delle singole serie sono elencate nella Tabella XIX.

Nella Tav. XI, n.3 è rappresentata la serie di Balmer.

Le righe che formano una serie non sono in numero limitato; in generale non si conoscono tutte le righe di una serie sia per la difficoltà di eccitarne i termini più elevati, sia perchè esse infittiscono dal principio alla fine della serie e i termini più elevati, che si addensano nelle vicinanze di un limite, possono difficilmente esser risolti. Della serie di Balmer si conoscono 36 membri e di essi solo una parte si è potuta eccitare in laboratorio. Gli altri sono stati osservati in spettri stellari.

L'aspetto di una serie di righe è dovuto appunto al fatto che i membri delle espressioni (1) che li rappresentano sono costituiti dalla differenza di due termini della forma $\frac{hcR}{n^2}$ ove n è un numero intero: il primo termine è lo stesso per tutti i membri di una serie e si chiama *termine fisso*; il secondo invece decresce al crescere di n e si annulla per $n = \infty$. Esso prende il nome di *termine corrente*.

TABELLA XIX.

Serie di Lyman	Serie di Balmer	Serie di Ritz	Serie di Bracket	Serie di Pfund
				74000 A
			40500 A	
			26300	
		18751,1 A		
		12818,1		
		10938		
		9546,2		
	6562,8 A			
	4861,3			
	4340,5			
	4101,7			
	3970,1			
	3889,1			
	3835,4			
	3797,9			
	3770,6			
1215,7 A				
1026,8				
972,5				

I membri di ogni gruppo di righe che soddisfa a una delle relazioni (1) sono quindi paragonabili ai termini di una serie convergente a un limite, rappresentato dal termine fisso di ogni gruppo. Di qui il nome di *serie di righe* dato a ogni gruppo di radiazioni e di *limite della serie* al termine fisso di essa.

Le serie spettrali differiscono l'una dall'altra per il termine fisso e quindi per il limite a cui tendono le radiazioni di ogni serie.

5. – I livelli energetici dell' idrogeno atomico.

Moltiplichiamo per h ambedue i membri delle relazioni (1). Si ha

$$h\nu = hcR_H\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{n^2}\right), \qquad (2)$$

che rappresenta la differenza fra i valori di due energie.

Poniamo

$$\frac{hcR_H}{n^2} = h\nu_n = eV_n,$$

avremo allora

$$h\nu = h\nu_r - h\nu_n = eV_r - eV_n = eV. \qquad (3)$$

Il primo membro si riferisce all'energia quantica di una radiazione emessa, l'ultimo al corrispondente potenziale di radiazione.

Poichè l'emissione di una radiazione dipende dalla transizione fra due livelli energetici dell'atomo possiamo concludere che

$$\frac{hcR_H}{n^2}, \quad h\nu_n, \quad eV_n$$

sono espressioni equivalenti per l'energia di uno dei livelli esterni dell' atomo d' idrogeno.

Il termine hcR_H corrispondente a 13,59 volt (limite della serie di Lyman) è il più grande di tutti i termini dell' idrogeno atomico. Esso rappresenta il più forte legame che possa trattenere l'elettrone al nucleo dell' idrogeno. Su tutti gli altri livelli ottici il legame dell'elettrone all'atomo è assai inferiore a questo. Dalla radiazione $\lambda = 1219{,}9$ A, il cui potenziale equivalente è 10,19 volt, si calcola per l'energia di legame del relativo livello eccitato 3,4 volt (13,59 — 10,19 volt).

La Tabella XX riproduce i valori in numeri d' onda e in volt dei singoli livelli energetici dell' idrogeno atomico e le differenze fra di essi, corrispondenti alle energie di eccitazione delle righe delle singole serie.

TABELLA XX – *Potenziali critici dell'idrogeno.*

n	$\frac{R}{n^2} = \nu'_n$	V_n	$V_1 - V_n$	$V_2 - V_n$	$V_3 - V_n$	$V_4 - V_n$	$V_5 - V_n$
1	109678	13,59					
2	27419,5	3,4	10,19				
3	12186,5	1,51	12,08	1,89			
4	6855	0,85	12,74	2,55	0,66		
5	4387	0,55	13,04	2,85	0,97	0,30	
6	3047	0,38	13,21	3,02	1,05	0,47	0,17
7	2238	0,28	13,31	3,12	3,13	0,57	0,27
8	1714	0,21	13,38	3,19	1,19	0,64	0,34
9	1354	0,17	13,42	3,23	1,34	0,68	0,38
10	1097	0,14	13,45	3,26	1,27	0,71	0,41
.	.	.	.	.			
.	.	.	.	.			
.	.	.	.	.			
∞	0	0,00	13,59	3,40	1,51	0,85	0,53
Serie di			Lyman	Balmer	Ritz	Brackett	Pfund

Noi potremmo, seguendo la traccia di quanto è stato fatto pei livelli interni dell'atomo, ottenere lo schema dei livelli esterni con una successione di rette parallele accanto a ognuna delle quali è segnato il valore dell'energia di legame dell'elettrone all'atomo (terza colonna della Tabella XX). Per la regione ottica dell'atomo è consuetudine tuttavia segnare invece i valori dell'energia dell'elettrone rispetto all'atomo ossia dell'energia spesa per la sua eccitazione.

Per ottenere questo basterà disporre rette orizzontali parallele a distanze reciproche proporzionali ai termini della serie di Lyman $V_1 - V_n$ (quarta colonna della Tabella XXI). Ogni retta verrà contrassegnata da una parte col numero d'ordine del livello (che è pure la radice quadrata del numero che compare al denominatore dei termini $\frac{hcR_H}{n^2}$ della serie di Lyman) e dall'altra col valore in volt dell'energia che l'atomo deve assorbire per raggiungere tale livello (fig. 87).

Si ha così che al livello $n = 1$ corrisponde l'energia di eccitazione 0. Esso è il livello normale dell'elettrone dell'idrogeno atomico.

Per portare l'elettrone al livello $n = \infty$, cioè per libe-

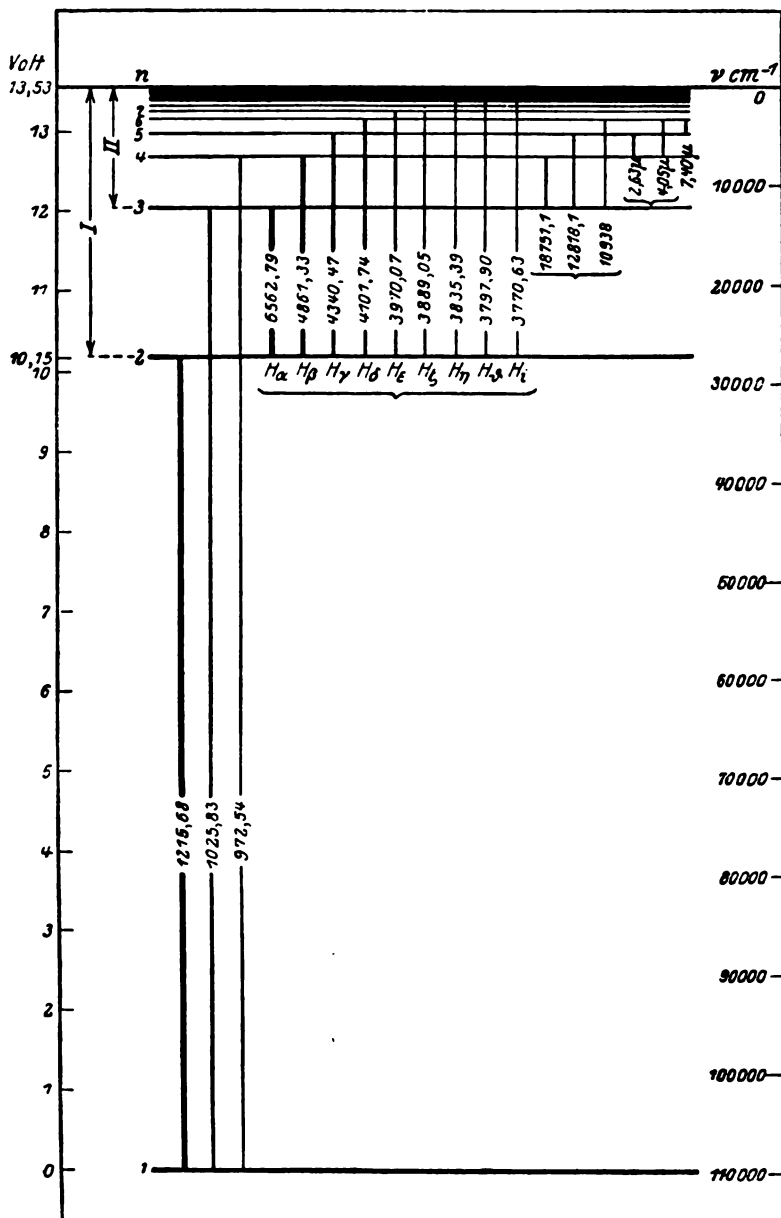



Fig. 87 - Schema dei livelli energetici dell'idrogeno atomico (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 3).

rarlo dal legame atomico, bisogna spendere l'energia di 13,59 volt. Per un' energia inferiore a questa l' elettrone non esce dal dominio del suo nucleo e non manifesta all'esterno nessuna azione rilevabile finchè non abbia assorbito l'energia corrispondente a 10,19 volt. Allora, come dimostra l' esperienza di Compton e Olmstead, l' elettrone raggiunge un livello energetico determinato e nel ritornare allo stato stabile restituisce l'energia acquistata sotto forma della radiazione ultravioletta della serie di Lyman 1215,7 A. Per 12,08 volt si potrà avere l'emissione anche della seconda radiazione della serie di Lyman.

6. – I salti d'energia indiretti.

La serie di Lyman è l'unica serie dell' idrogeno che si può mettere in evidenza per bombardamento elettronico nelle condizioni d'esperienza in cui si sono posti Compton e Olmstead. Delle sue radiazioni però solo la prima può comparire isolata. Le altre sono sempre accompagnate dall'emissione di righe delle altre serie. Se teniamo presente lo schema dei livelli (fig. 87), vediamo che dopo l'assorbimento dell'energia corrispondente a 10,19 volt l' atomo non può ritornare alla condizione normale che emettendo la radiazione 1215,7 A. Fra il livello $n = 2$ e quello $n = 1$ a cui questa radiazione è connessa non esiste in effetto livello intermedio su cui l'elettrone possa arrestarsi. Invece per eccitazione con elettroni di 12,08 volt l'atomo può tornare allo stato normale emettendo la radiazione 1025,8 A, oppure la prima riga della serie di Balmer 6562,8 A e poi la prima della serie di Lyman 1215,7 A. In quest'ultimo caso l'elettrone ottico passerà dal livello energetico caratterizzato dal numero d'ordine $n = 3$ a quello $n = 2$ e di qui a quello $n = 1$, invece che raggiungere quest'ultimo direttamente. Così per eccitazione con 12,74 volt avremo la possibilità del passaggio diretto da $n = 4$ a $n = 1$ e le altre due: da $n = 4$ a $n = 2$ e di qui a $n = 1$ con emissione delle righe 4861,3 A della serie di Balmer e 1215,7 A della serie di Lyman; oppure da $n = 4$ a $n = 3$ e di qui a $n = 2$ e a $n = 1$ con emissione delle righe

18751, 6562,8, 1215,7 A. Queste transizioni energetiche prendono il nome di *salti indiretti*.

Nel caso dell' idrogeno il loro verificarsi non ci dice nulla di più di quanto sappiamo già dalla serie di Lyman circa i livelli atomici dell' idrogeno.

Ma presso altri elementi essi serviranno a completare lo schema dei livelli energetici, che non sempre come presso l' idrogeno può esser descritto per intero con una sola serie di righe o col metodo dei potenziali critici.

7. – Le radiazioni di risonanza.

Oltre che per bombardamento elettronico noi possiamo eccitare una radiazione irraggiando un gas o vapore con altre radiazioni. Il fenomeno prende in generale il nome di *fluorescenza* e la *risonanza*, di cui ora ci vogliamo occupare, è un caso particolare di esso.

Se in un palloncino di quarzo mantenuto a bassa temperatura e in cui è stato praticato un alto vuoto, esiste una goccia di mercurio, in esso si trova vapore di mercurio a tensione molto bassa. Con una lente di quarzo concentriamo ora sul palloncino la luce proveniente da una lampada a vapori di mercurio in quarzo. La regione del palloncino attraversata dal fascio luminoso appare oscura in luce visibile; ma se essa viene proiettata con lente di quarzo sopra uno schermo fluorescente alla luce ultravioletta (platinocianuro di bario) sullo schermo si disegna la traccia del fascio che attraversa il palloncino (fig. 88*a*). Questa, come è facile verificare, emette la riga 2537 A del mercurio. Filtrando o monocromatizzando la

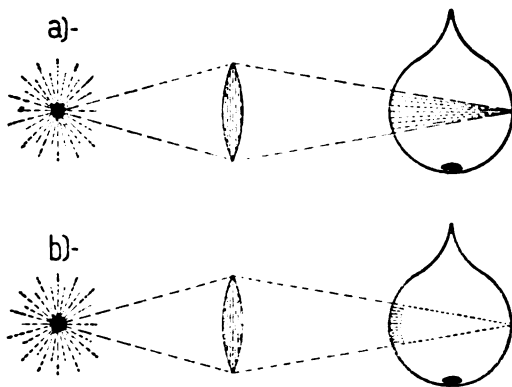



Fig. 88.

luce proveniente dalla lampada a vapori di mercurio si dimostra che la radiazione efficace per l'emissione da parte dei vapori del palloncino è appunto quella a lunghezza d'onda 2537 A. Quando questa manca cessa anche la luminescenza del palloncino.

Se togliamo il raffreddamento di quest'ultimo ed eventualmente lo riscaldiamo leggermente, la luminosità, diffusa prima lungo tutto il percorso del fascio, si riduce a poco alla volta a uno strato superficiale. La densità del vapore di mercurio del palloncino è aumentata e la radiazione incidente su di esso viene assorbita per la massima parte nello strato superficiale, in cui determina la massima eccitazione (fig. 88 *b*).

La stessa cosa può ottenersi con vapori di sodio per le righe gialle di questo elemento. Esse vengono eccitate quando il vapore è colpito dalle radiazioni corrispondenti. L'esperienza è stata eseguita per la prima volta dal Wood che ha messo in evidenza particolarità interessanti del fenomeno.

Non tutte le radiazioni che un atomo è capace di emettere possono essere eccitate in questo modo. Quelle che si ottengono col procedimento descritto prendono il nome di *radiazioni di risonanza*. Il fenomeno infatti ha stretta somiglianza con quelli di risonanza meccanica o acustica, per cui un sistema capace di compiere oscillazioni di una certa frequenza si pone ad oscillare quando gli viene fornita energia di quella frequenza. I potenziali di eccitazione corrispondenti alle radiazioni di risonanza prendono il nome di *potenziali di risonanza*.

La riga 1215,7 A dell' idrogeno, che connette il livello $n = 1$ dell' idrogeno atomico con quello $n = 2$, è una riga di risonanza. Anche la radiazione 2537 A del mercurio, come vedremo a suo tempo (Cap. X, § 2), dipende dalla transizione dell'elettrone ottico del mercurio fra il suo livello fondamentale e il livello immediatamente superiore.

Il fenomeno della risonanza ha dunque luogo tutte le volte che la radiazione incidente è capace di portare l'elettrone ottico dell'atomo dal suo livello normale al primo raggiungibile dei suoi livelli eccitati. Esso differisce dalla fluorescenza comune

solo perchè l'energia della radiazione eccitante nella fluorescenza può essere superiore a quella corrispondente al primo salto elettronico possibile, mentre nella risonanza essa è senz'altro eguale.

Per l' interesse che la cosa presenta anche in riguardo ad altri fenomeni, osserviamo che una delle condizioni affinchè l'esperienza della risonanza riesca è che la sorgente da cui emana la radiazione eccitante non si trovi a temperatura troppo elevata. Con l'aumentare della temperatura infatti ha luogo aumento della densità e della velocità di traslazione degli atomi del vapore luminoso. A questo segue allargamento e poi inversione, per assorbimento nello stesso vapore emettente, della radiazione emessa. Manca allora nello spettro che deve eccitare la risonanza la radiazione monocromatica, che può unicamente essere assorbita dal vapore freddo del palloncino.

L'esperienza della risonanza delle radiazioni può fallire anche quando cogli atomi del gas o vapore risonante sono mescolati atomi di specie diversa con pressione piuttosto alta (di qualche centimetro di mercurio).

L'atomo eccitato dalla radiazione esterna urtandone uno estraneo gli cede direttamente, senza che essa passi per lo stato di energia radiante, la propria energia d'eccitazione. Questa si ritrova nel secondo atomo sotto forma puramente cinetica. Se il tempo fra due collisioni successive è inferiore a quello durante il quale un atomo rimane eccitato (§ 8 di questo capitolo), la radiazione di risonanza viene indebolita notevolmente e può anche non comparire più all'esterno.

Il fenomeno dell' indebolimento per urto della radiazione di risonanza dipende naturalmente per la teoria cinetica dei gas anche dal diametro degli atomi collidenti; uno dei due trovandosi in istato eccitato il suo diametro è quello che gli appartiene quando è in questo stato. Quindi lo studio dell' indebolimento della radiazione di risonanza in presenza di gas estranei, serve alla conoscenza dei diametri degli atomi eccitati, i quali appaiono sempre notevolmente superiori a quelli dell'atomo normale.

La locuzione di «livello esterno» all'atomo già usata per

i livelli energetici ottici è dunque giustificata una volta di più.

I gas estranei usati nelle esperienze descritte sono: i gas nobili, azoto, aria, anidride carbonica, ecc.; in generale sono gas le cui radiazioni di risonanza hanno energia superiore a quella del mercurio. Ma se l'atomo estraneo collidente possiede energia di risonanza inferiore a quella dell'atomo eccitato, può avvenire che esso pure venga eccitato, e solo la differenza fra le due energie di risonanza si trasformi in forza viva dell'atomo ricevente.

Questo allora emette la propria radiazione di risonanza.

In una miscela di vapori di mercurio e tallio si ha appunto che accanto alla riga di risonanza del mercurio compare quella del tallio, che ha lunghezza d'onda 3776 A. L' intensità della radiazione emessa per risonanza dal mercurio è anche qui indebolita e questo indica che il processo d'eccitazione del tallio ha luogo per urto cogli atomi del mercurio, piuttosto che per l' intervento diretto della radiazione 2537 A, che illumina il sistema.

In questo consiste la cosidetta *fluorescenza sensibilizzata*, che può presentarsi in diversi aspetti.

8. – Gli spettri d'assorbimento e i potenziali critici dell'atomo normale.

I livelli atomici che si manifestano nelle ordinarie esperienze dei potenziali critici non sono tutti quelli che l'atomo può assumere, come non lo sono in generale i livelli forniti da una sola serie ottica o della regione dei raggi X.

Ricordiamo infatti che se dalla sola serie K noi dovessimo ricavare i livelli interni di un atomo, come abbiamo fatto con la serie di Lyman per i livelli esterni dell' idrogeno atomico, noi perverremmo solo alla conoscenza del livello K e di secondo e terzo livello L, M, N, ecc. Non da tutti i livelli energetici interni si può infatti ricadere sul livello K con un atto d'emissione d'energia radiante (Cap. IV, § 9).

La stessa cosa, come vedremo (Cap. VI, § 3), avviene nella regione energetica esterna all'atomo.

Metteremo ora in evidenza che *i livelli energetici rivelati dai potenziali critici di radiazione sono gli stessi che si rivelano negli spettri d'assorbimento dell'atomo normale*, cioè *sono quelli da cui l'elettrone ottico in un atto d'emissione ricade sul livello normale dell'atomo.*

Se si fa passare un fascio di luce bianca attraverso a una fiamma colorata con vapori di sodio molto densi, nello spettro continuo analizzato con lo spettroscopio si nota l'assenza delle due più note radiazioni del sodio e cioè del doppietto 5890, 5896 A (righe *D*). Queste radiazioni sono le prime ad essere emesse e le prime a scomparire per assorbimento.

D'altra parte nell'esperienza dei potenziali critici con vapori di sodio si presenta anzitutto il potenziale critico corrispondente alle due righe *D*, poi quello di righe che hanno una relazione stretta con queste, in quanto obbediscono a un'unica formula numerica, con un termine fisso e uno variabile, simile alla serie di Lyman per l'idrogeno (Cap. VI, § 2).

In condizioni sperimentali opportune si può verificare che nello spettro d'assorbimento del sodio mancano appunto anche tutte le altre radiazioni cui corrispondono i potenziali critici osservati.

Resultato analogo si ottiene con vapori di potassio o di altro metallo alcalino.

Per l'idrogeno si è osservato che le righe della serie di Lyman possono essere assorbite dal gas in condizioni ordinarie; non così invece avviene per la serie di Balmer. Le radiazioni della serie di Lyman forniscono potenziali critici, mentre quelle della serie di Balmer sono escluse dall'elenco dei potenziali critici.

Quando nello spettro continuo mancano determinate radiazioni monocromatiche, dopo che la luce ha attraversato uno strato di vapori o un gas, vuol dire che l'energia corrispondente alle radiazioni assenti è stata assorbita dallo strato attraversato. Poichè le principali righe d'assorbimento di un gas o di un vapore in condizioni ordinarie corrispondono ai potenziali di radiazione, si può concludere che il processo dell'assorbimento selettivo ha luogo in maniera analoga a quella

per cui si manifesta la radiazione rivelata da un potenziale critico.

La funzione eccitatrice esercitata nell'esperienza di Franck ed Hertz dagli elettroni è compiuta qui dalla radiazione incidente, la cui quantità elementare ha valore $h\nu$ eguale alla differenza d'energia fra i due livelli a cui è connessa la radiazione eccitabile.

Il fascio di luce incidente, che spende alcuni dei suoi quanti $h\nu$ per portare l'atomo in uno stato energetico superiore, rimane impoverito delle radiazioni monocromatiche della frequenza ν, le quali per contrasto paiono righe oscure sul fondo luminoso dello spettro continuo.

Quando la temperatura, a cui si trovano il gas o i vapori metallici che sono traversati dalla luce o che vengono bombardati da elettroni, non è molto elevata, la massima parte degli atomi presenti si trovano nel loro stato energetico normale.

Ci convinciamo di questo applicando al nostro caso la legge del Maxwell per la distribuzione delle energie fra le molecole di un gas o vapore, alla temperatura assoluta T.

Siano N_0, N_1 il numero di particelle di 1 cm^3 che posseggono energia E_0, E_1 rispettivamente. Si avrà allora

$$N_0 = \alpha\, e^{-\frac{E_0}{kT}} \qquad\qquad N_1 = \alpha\, e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

ove α è una costante e k la costante del Boltzmann per atomo. Allora segue

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}} \tag{4}$$

Se coll' indice 0 abbiamo indicato lo stato normale dell'atomo e coll'indice 1 lo stato eccitato, a cui corrisponde la tensione V, sarà

$$\frac{E_1 - E_0}{kT} = \frac{e\,V}{300}\,\frac{1}{kT} = 1{,}16 \times 10^4 \cdot \frac{V}{T}\,. \tag{5}$$

quindi

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-1{,}16 \times 10^4 \cdot \frac{V}{T}}\,. \tag{6}$$

Ora se $V = 2{,}0$ volt e $T = 2000^0$ assoluti

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-11.6} = \frac{1}{109029}.$$

Si ha cioè un atomo eccitato sopra 110000 circa che non lo sono.

Il caso ora trattato è quello del sodio in cui $E_0 - E_1$ è relativamente piccolo. Quando $E_0 - E_1$ è maggiore e la temperatura più bassa, il numero di atomi eccitati è *a fortiori* trascurabile.

Queste sono le condizioni più comuni in cui hanno luogo le esperienze d'eccitazione elettronica o d'assorbimento selettivo.

In esse l'elettrone bombardante o il quanto della radiazione trovano l'atomo nello stato normale e lo portano a uno di quegli stati energetici superiori da cui si *può* tornare direttamente allo stato normale per emissione di radiazione.

Con la prima riga d'assorbimento coincide la riga di risonanza di ogni elemento.

9. – La vita media di uno stato quantico eccitato.

Il periodo di tempo durante il quale un atomo rimane in uno stato energetico superiore al normale è molto piccolo. Ne segue che è trascurabile la probabilità che un elettrone o un quanto, successivi a quelli che hanno prodotta la prima eccitazione, colgano l'atomo nello stato eccitato per condurlo a un livello energetico superiore.

Per questo non può avvenire in condizioni comuni d'esperienza che le righe d'assorbimento e i potenziali di radiazione si riferiscano a differenze d'energia fra livelli ambedue superiori al fondamentale. Questo si otterrà solo se il gas o il vapore si trova a temperatura elevatissima o sotto l'azione di altro tipo d'eccitazione permanente, per cui molti atomi si portano e stanno nello stato eccitato.

Così ad esempio negli spettri delle stelle, in cui l'idrogeno si trova a molte migliaia di gradi, si osservano in assor-

bimento le righe della serie di Balmer, che connettono i livelli $n = 2$ ed $n = 3$ dell'atomo d'idrogeno (Tav. IX, n. 2).

L'ordine di grandezza del tempo durante il quale un atomo rimane in uno stato energetico superiore al normale si può ottenere in vari modi. Ci limiteremo qui a descriverne uno solo.

Sia N il numero degli atomi che al tempo t si trovano nello stato eccitato e dN il numero di quelli che ritornano allo stato fondamentale nel tempo dt; si avrà la relazione

$$dN = -2\alpha \cdot N \cdot dt, \tag{7}$$

ove 2α è una costante, che rappresenta la frazione degli atomi eccitati che ritornano allo stato fondamentale nel tempo unitario.

Di qui ricaviamo

$$N = N_0 e^{-2\alpha t}, \tag{8}$$

che rappresenta il numero di atomi che sono rimasti eccitati dopo che è trascorso il tempo t dall'eccitazione, se N_0 è il numero di quelli che erano eccitati al tempo 0.

Nell'esperienza viene determinata la costante 2α. Essa fornisce il tempo medio τ durante il quale l'atomo rimane eccitato. Perchè, se nel tempo 1 si diseccita la frazione 2α degli atomi presenti, tutto avviene come se ogni atomo per diseccitarsi richiedesse in media il tempo

$$\tau = \frac{1}{2\alpha} \cdot \tag{9}$$

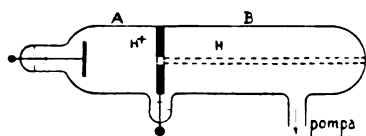



Fig. 89.

Un tubo a raggi del canale sia diviso in due camere A, B, separate dal catodo in cui è praticato un foro o una fenditura piccolissima. Il bombardamento elettronico di parecchie migliaia di volt che ha luogo nella camera A prepara e ionizza idrogeno atomico (fig. 89). Gli ioni positivi sono attratti dal catodo e alcuni di essi vengono proiettati attraverso il foro nella camera B, che è mantenuta a vuoto altissimo, perchè in essa avvenga il minor numero

possibile di collisioni fra gli atomi di idrogeno in arrivo e il gas residuo.

Il catodo stesso impedisce che gli elettroni penetrino in *B*, cosicchè qui dovrebbero trovarsi solo ioni positivi, H^+.

Invece si verifica che il fascio che supera il canale del catodo non viene deviato in campo elettrico o magnetico; esso è cioè costituito di atomi neutri.

Ogni ione H^+, proiettato verso *B* per la velocità acquistata mentre era in *A*, prima di entrare in *B*, probabilmente vicino al catodo, si è ricombinato. Ma il fatto stesso che il fascio in *B* è luminoso indica che la ricombinazione non è avvenuta sul livello normale, ma sopra livelli superiori a questo.

Supponiamo che all' istante in cui gli atomi neutri d' idrogeno penetrano in *B* siano tutti eccitati in modo da poter emettere la radiazione di risonanza 1215,7 A. Alcuni atomi durante il loro cammino ricadono nello stato fondamentale e dopo che è trascorso il tempo *t*, il loro numero è rappresentato dalla relazione (8).

Gli atomi in moto hanno una direzione unica e una velocità elevata; la riassunzione delle loro condizioni normali avviene quindi lungo un tratto rettilineo considerevole. Poichè ogni ritorno allo stato normale è accompagnato dall'emissione di un quanto di lunghezza d'onda 1215,7 A, noi otteniamo una striscia di radiazione emessa di parecchi centimetri, la cui intensità decresce proporzionalmente a $e^{-2\alpha t}$ $= e^{-2\alpha \frac{x}{v}}$, dove x è la distanza a cui sono arrivati gli atomi in *B*, e v la loro velocità.

La misura del decremento d' intensità lungo il fascio luminoso e quella della velocità delle particelle in moto ci forniscono i dati pel calcolo di 2α.

La velocità v si può determinare per mezzo dell'effetto Doppler della radiazione considerata. L'emissione di radiazione di frequenza ν nella direzione del moto di un atomo produce, in conseguenza della pressione che la radiazione stessa esercita sui corpi, un rimbalzo retrogrado dell'atomo. La velocità di questo è cioè rallentata e tutto avviene come

se il quanto d'energia emesso avesse estratto dall'energia cinetica dell'atomo $h\Delta\nu$ erg. La frequenza della radiazione emessa nella direzione stessa del moto dell'atomo è quindi aumentata di $\Delta\nu$. L'emissione di radiazione nel senso opposto produce per la stessa ragione un'accelerazione dell'atomo e quindi la frequenza emessa in questa direzione è diminuita di $\Delta\nu$. In generale se v è la velocità di traslazione dell'atomo e φ la direzione d'emissione, la frequenza emessa in questa direzione è variata di

$$\Delta\nu = \frac{v}{c}\cos\varphi\,. \tag{10}$$

Solo nel caso di particelle che si spostano in direzione unica con velocità unica ([1]) si nota lo spostamento netto di frequenza corrispondente alla relazione superiore. Dalla lettura allo spettroscopio di questo spostamento si può quindi ricavare il valore di v che interessa.

L'esperienza è meno semplice di quanto non appaia dalla descrizione schematica che ne abbiamo fatto. Per esempio, gli atomi che entrano nella camera B sono eccitati non solo in corrispondenza del primo livello $n = 2$, ma anche di livelli superiori; essi quindi emettono altre righe oltre quella di

---

([1]) In un gas alla temperatura assoluta T si hanno in ogni direzione atomi che si spostano con velocità comprese fra il valore 0 e un valore massimo con distribuzione maxwelliana. Quindi, in qualunque direzione si esamini il gas, si osserva non un semplice spostamento di frequenza, ma un allargamento della riga da ambe le parti del suo centro, che è misurato dalla relazione

$$\Delta\nu = C\sqrt{\frac{T}{M}} \tag{11}$$

ove C è una costante ed M è il peso atomico della particella gassosa.

La riga spettrale invece della sua larghezza normale, che è di 0,00012 A, presenta una larghezza crescente col crescere della temperatura del gas.

L'effetto Doppler è solo una delle cause che determinano l'allargarsi delle righe spettrali. Altra causa importante è l'effetto di azioni elettriche che si manifestano fra atomi e atomi quando la pressione non è molto bassa (Cap. XI, § 8).

risonanza. Ne segue che questa per un certo tratto, cioè finchè non siano esaurite le eccitazioni superiori che possono portare al livello $n = 2$, cresce d'intensità invece di diminuire.

Il valore di 2α è stato trovato dello stesso ordine di grandezza per elementi diversi e con metodi diversi.

Con le righe azzurra 4861,3 A e violetta 4340,5 A dell'idrogeno W. Wien trovò $2\alpha = 4{,}35 \times 10^7$ sec^{-1}, ossia $\tau = 2{,}3 \times 10^{-8}$ sec. A. J. Dempster invece per la riga azzurra dell' idrogeno ottenne $\tau = 5 \times 10^{-8}$ sec.

In generale possiamo ritenere che nei casi più comuni τ sia appunto dell'ordine di 10^{-8} *sec.*

Tuttavia si danno anche stati quantici la cui vita è dell'ordine di 10^{-7} e perfino di 10^{-3} sec. Questi stati quantici di stabilità superiore alla normale si dicono *metastabili*. Essi, come vedremo (Cap. IX, § 12), si incontrano fra i livelli del mercurio e di altri atomi a due elettroni ottici.

10. – Le discontinuità d'assorbimento ottiche.

Il metodo con cui abbiamo messo in evidenza i livelli energetici esterni all'atomo è diverso da quello con cui abbiamo messo in evidenza i livelli interni. In questo caso ci siamo valsi dell' interpretazione delle discontinuità d'assorbimento lungo lo spettro continuo dei raggi X. Ma anche nella regione ottica deve essere possibile trovare discontinuità d'assorbimento dello spettro continuo in corrispondenza delle frequenze che rappresentano i livelli esterni dell'atomo.

Poichè queste frequenze sono definite dal lavoro necessario per portare l'elettrone ottico dal livello considerato all' infinito, è chiaro che le corrispondenti discontinuità debbono cadere appunto al limite delle serie ottiche degli elementi.

La verifica di questo è stata ottenuta da vari autori.

Lungo la serie del sodio che prende il nome di serie principale, G. H. Harrison ed altri hanno notato che (fig. 90):

a) l' intensità d' assorbimento dello spettro continuo decresce dal principio alla fine della serie;

b) in corrispondenza dei termini più intensi (righe *D*, primo termine; doppietti a 3302 e 2853 A, secondo e terzo termine della serie; ecc.) si hanno, per densità di vapore rela-

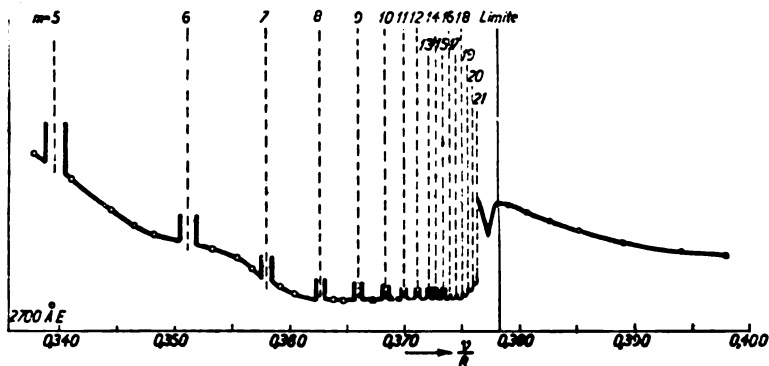



Fig. 90 - Assorbimento continuo e di righe del vapore di sodio fra 2700 e 2270 A. Il limite della serie è a 2412 A (secondo Trumpy, Zs f. Phys., 74, p. 804, 1928).

tivamente alte, regioni di assorbimento energico che interrompono la continuità della curva d'assorbimento continuo, solcata solo lievemente in seguito dalle righe invertite di minore probabilità;

c) verso il limite della serie l'assorbimento selettivo si confonde in parte col continuo, la cui curva raggiunge un massimo più o meno rapidamente a seconda della densità del vapore;

d) a partire di qui l'intensità d'assorbimento diminuisce col crescere della frequenza con legge fino ad ora non determinata per via sperimentale. Teoricamente A. Milne prevede per il coefficiente d'assorbimento delle radiazioni situate dopo il limite di una serie ottica la forma

$$\frac{\text{costante}}{\nu^2},$$

ma non è ancora stata detta l'ultima parola in proposito.

Il limite della serie e la discontinuità d'assorbimento segnano in questo caso la presenza del livello fondamentale del sodio, perchè tale limite è a $\nu' = 41449$ cm^{-1} (Cap. VI,

Tab. XXIV) corrispondente al potenziale di ionizzazione del sodio atomico 5,12 volt. La stessa cosa è stata ottenuta da J. Holstmark assorbendo le radiazioni di uno spettro con vapori di potassio; una discontinuità d'assorbimento si verifica a $\nu' = 35006$ cm^{-1}, corrispondente al potenziale 4,32 volt di ionizzazione del potassio.

J. Hartmann su fotografie di spettri stellari abbastanza estese nell'ultravioletto ha osservato una diminuzione brusca dell' intensità dello spettro al limite della serie di Balmer dell' idrogeno.

Il limite della serie di Balmer corrisponde al livello eccitato $n = 2$ dell' idrogeno, che così è messo in evidenza con una discontinuità d'assorbimento della regione ottica alla stessa maniera di un livello interno dell'atomo nella regione dei raggi X.

11. – Gli spettri di ricombinazione fra ioni ed elettroni.

Sappiamo che, misurando la velocità degli elettroni fotoelettrici e la frequenza della radiazione che determina l'effetto fotoelettrico, possiamo ottenere i valori delle energie di legame degli elettroni atomici. Le esperienze del de Broglie infatti pervengono a questo resultato partendo dalla relazione

$$\frac{1}{2}\, mv^2 = h\,(\nu - \nu_i)\,,$$

ove $h\nu_i$ è l'energia di legame degli elettroni e $h\nu$ quella portata dai quanti incidenti (Cap. IV, § 5).

Scriviamo la relazione precedente spostandone i termini

$$\frac{1}{2}\, mv^2 + h\nu_i = h\nu\,. \qquad (12)$$

Essa può rappresentare un altro fenomeno.

Il primo termine sia l'energia cinetica di elettroni lanciati in un gas ionizzato. Uno di essi viene catturato da un ione. L'elettrone perde allora l'energia $\frac{1}{2}\, mv^2$ e in più quella

$h\nu_i$ necessaria per passare dall' infinito sul livello a cui si è collegato.

Qualora l' insieme di queste due porzioni di energia venga irraggiato, costituisce un quanto $h\nu$, che ha valore superiore ad $h\nu_i$, e quindi cade al di là del limite della serie ottica, che ha per termine di convergenza $h\nu_i$.

Gli elettroni che traversano un gas non hanno in generale una velocità definita, ma le posseggono tutte dal valore 0 a un massimo. Per la ricombinazione di questi elettroni con ioni in riposo, si manifesterà quindi, oltre il limite della serie che tende ad $h\nu_i$, dalla parte dell'ultravioletto, una porzione di spettro continuo, che comincia precisamente al limite della serie, e si estende fino a dove si estende il valore massimo dell'energia cinetica degli elettroni.

Se $h\nu_i$ è l'energia di un livello eccitato, l'atomo è eccitato e quindi tornerà allo stato normale emettendo anche le radiazioni caratteristiche connesse coi salti diretti e gli indiretti fra i livelli energetici inferiori ad $h\nu_i$.

Il limite dello spettro continuo emesso da ioni che si neutralizzano può indicare i livelli energetici esterni all'atomo.

G. Stark ha osservato in raggi del canale costituiti di ioni H^+, uno spettro continuo che si estende al di là del limite della serie di Balmer conformemente alla predizione della relazione (10). Questo spettro segna col suo limite la frequenza che corrisponde al livello $n = 2$ dell' idrogeno atomico.

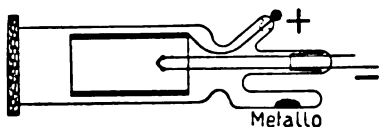



Fig. 91 - Disposizione del Mohler per lo studio degli spettri di ricombinazione (Phys. Rev., 31, p. 187, 1928).

F. L. Mohler ha ottenuto spettri di ricombinazione da vapori di cesio e di potassio. Egli si è servito di un tubo di quarzo e pirex contenente un catodo incandescente circondato da un cilindro anodico (fig. 91). Gli elettroni liberati dal catodo potevano raggiungere l'anodo attraversando un'atmosfera molto densa di vapori distillati ad alto vuoto e mantenuti da una fornace che avviluppava tutto il tubo. La regione in cui si palesa la luminosità dei vapori, che è

lungo l'asse del cilindro, veniva proiettata sulla fenditura dello spettrografo. Sono state eseguite fotografie con diversa intensità di corrente fra filamento incandescente e cilindro.

In esse si vede che le radiazioni dello spettro di righe del vapore divengono sempre più diffuse e larghe man mano che si approssimano al limite della serie, presso il quale esse sono fuse l'una con l'altra, costituendo così uno spettro continuo dalla parte rossa del limite. Esso è tuttavia in continuazione dello spettro continuo che si trova dalla parte opposta del limite e che è generato dal processo di ricombinazione..

Più intense appaiono le righe connesse coi livelli più elevati degli atomi. Sembra quindi vi sia maggior probabilità di ricombinazione sui livelli alti che su quelli bassi. Le ricombinazioni sul livello normale sono invece molto improbabili.

12. – Gli spettri di He^{+}, Li^{+2} e Be^{+3}.

Da alcune sostanze radiattive vengono emesse particelle α le quali non sono altro che atomi di elio doppiamente ionizzato, He^{+2}. In queste condizioni l'elio è completamente privo dei suoi elettroni esterni. Per ottenere artificialmente He^{+2} si sottopone l'elio neutro al bombardamento di elettroni che hanno raggiunto almeno velocità equivalente a 54,12 volt.

A 24,5 volt l'elio perde il suo primo elettrone e fra 24,5 e 54,12 volt l'elio semplicemente ionizzato può emettere radiazioni, e si comporta così come fa l'idrogeno in quanto il sistema emettente anche presso He^{+} è costituito del nucleo accompagnato da un unico elettrone. Una differenza tuttavia sarà determinata dal fatto che tale elettrone si trova sotto l'azione di una carica nucleare doppia di quella che si esercita sopra l'elettrone dell' idrogeno.

Lo spettro ottico dell'elio ionizzato una volta non coincide naturalmente col noto spettro dell'elio che si produce in tubi del Plücker eccitati elettricamente; anche in questi si può tuttavia trovare traccia delle radiazioni dell'elio ioniz-

zato, quando si esamini la regione luminosa addossata a elettrodi di forma conveniente (per esempio di cilindro). Alla superficie di essi, al momento in cui sono negativi, si ha la massima caduta di tensione e quindi un campo elettrico abbastanza intenso, perchè l'elio possa rimanervi stabilmente ionizzato e possa in conseguenza anche venire eccitato ad emettere luce (fig. 92).

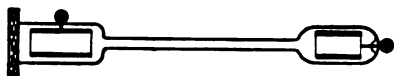



Fig. 92.

In queste o in condizioni analoghe lo spettro dell'elio ionizzato presenta radiazioni che per gruppi obbediscono alle leggi numeriche fra le loro frequenze stabilite dalle relazioni seguenti:

$$\left.\begin{array}{lll}
1^0 & \nu = 4\,R_{He}\,c\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{n^2}\right),\ n = 2,3,\ldots & \multirow{2}{*}{Serie osservate da Lyman.} \\
2^0 & \nu = 4\,R_{He}\,c\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right),\ n = 3,4,\ldots & \\
3^0 & \nu = 4\,R_{He}\,c\left(\frac{1}{3^2}-\frac{1}{n^2}\right),\ n = 4,5,\ldots & \text{Serie di Fowler} \\
4^0 & \nu = 4\,R_{He}\,c\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right),\ n = 5,6,\ldots & \text{Serie di Pickering}
\end{array}\right\}(13)$$

Quest'ultima serie è stata osservata dal Pickering in una stella, la ζ Puppis. Nelle formule precedenti $R_{He} = 109723$ cm^{-1} è un poco diverso dalla costante della serie dell' idrogeno. Questa differenza è da attribuire all' influsso della massa materiale, che presso l'elio è 4 volte quella dell' idrogeno.

Inoltre il fattore R_{He} compare moltiplicato per 4, cioè 2^2, quadrato della carica nucleare. Le frequenze delle radiazioni dell'elio ionizzato sono cioè in prima approssimazione 4 volte superiori alle corrispondenti dell' idrogeno e le lunghezze d'onda quindi 4 volte più piccole.

Presso l'elio ionizzato una volta viene così riprodotto lo spettro dell' idrogeno con uno spostamento notevole verso la regione violetta. Le radiazioni principali di queste serie sono infatti le seguenti (Tab. XXI).

TABELLA XXI.

1ª Serie di Lyman	2ª Serie di Lyman	Serie di Fowler	Serie di Pickering.
			10124 A
			6560
			5411
		4686 A	4859
		3203	4542
		2733	4338
		2511	4299
		2385	4100
		2306	
		2253	
		2215	
		2187	
		2165	
	1641 A		
	1215		
	1085		
	1025		
304 A			
256			

La serie di risonanza è la prima serie di Lyman, il cui limite è $4cR_{He}$ che corrisponde a 54,12 volt, potenziale di ionizzazione dell'elio semplicemente ionizzato o di doppia ionizzazione dell'elio neutro.

Se si calcolano, come si è fatto per l' idrogeno, i singoli termini della serie di Lyman si ottiene il diagramma dei livelli energetici esterni dell'elio ionizzato (fig. 93).

Anche qui, per l'assorbimento delle radiazioni della serie di Lyman, si può avere come conseguenza l'emissione di tutto lo spettro dell' elio ionizzato, a causa delle diverse possibilità che si presentano all' ione eccitato nel ritorno allo stato energetico fondamentale.

I passaggi diretti danno luogo all'emissione della serie d'assorbimento e gli indiretti alle serie connesse coi livelli eccitati.

Per trovare altri casi analoghi a quello di idrogeno ed elio ionizzato una volta, dobbiamo ricorrere a litio doppiamente ionizzato e a berillio ionizzato tre volte, che hanno un solo elettrone in presenza del nucleo fornito di tre e quattro cariche positive rispettivamente.

Dall'esempio dell'elio ionizzato possiamo prevedere che le serie ottiche di questi ioni saranno rappresentate da relazioni in cui la costante del Rydberg è superiore a quella di idrogeno ed elio ionizzato ed è moltiplicata per 3^2 presso il Li^{+2} e 4^2 presso Be^{+3}. Esse vengono riassunte nelle due relazioni

$$\left.\begin{aligned} \nu &= 3^2 c R_{Li}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \\ \nu &= 4^2 c R_{Be}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

ove $R_{Li} = 109727\ \mathrm{cm}^{-1}$ e $R_{Be} = 109739{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Tutto lo spettro di questi ioni sarà quindi spostato verso il violetto più fortemente che non avvenga presso l'elio ionizzato.

Edlèn ed Ericson hanno di recente trovato per le prime righe della serie principale dei due ioni le lunghezze d'onda

135,02 A e 113,93 A per Li^{+2}
75,94 A per Be^{+3}

Queste radiazioni confinano con i raggi X molli.

Gli spettri degli elementi normali si ottengono per eccitazione termica (fiamma) o in una scarica elettrica a bassa tensione (arco in aria o nel vuoto).

Gli spettri degli elementi ionizzati richiedono invece, come è naturale, energie d'eccitazione più notevoli, quali si possono ottenere in una scintilla ad elevato potenziale e in gas rarefatto. Gli spettri di elementi ionizzati per eccitazione termica sono realizzabili solo a temperature stellari e quindi non in laboratorio, ma solo nelle stelle essi possono essere osservati.

I primi quindi prendono il nome di *spettri d'arco*, gli altri di *spettri di scintilla*. Lo spettro dell' idrogeno atomico è uno spettro d'arco, comunque esso sia ottenuto; quelli di He^{+}, Li^{+2}, Be^{+3} sono spettri di scintilla. Queste locuzioni naturalmente hanno solo un valore storico o pratico.

Per indicare gli spettri d'arco di un elemento e quelli dello stesso ionizzato una o più volte si usa anche parlare

di primo, secondo e terzo spettro dell'elemento in questione, e scrivere accanto al simbolo dell'elemento la cifra romana che indica l'ordine dello spettro.

Così per l' idrogeno che non può avere spettro di scintilla

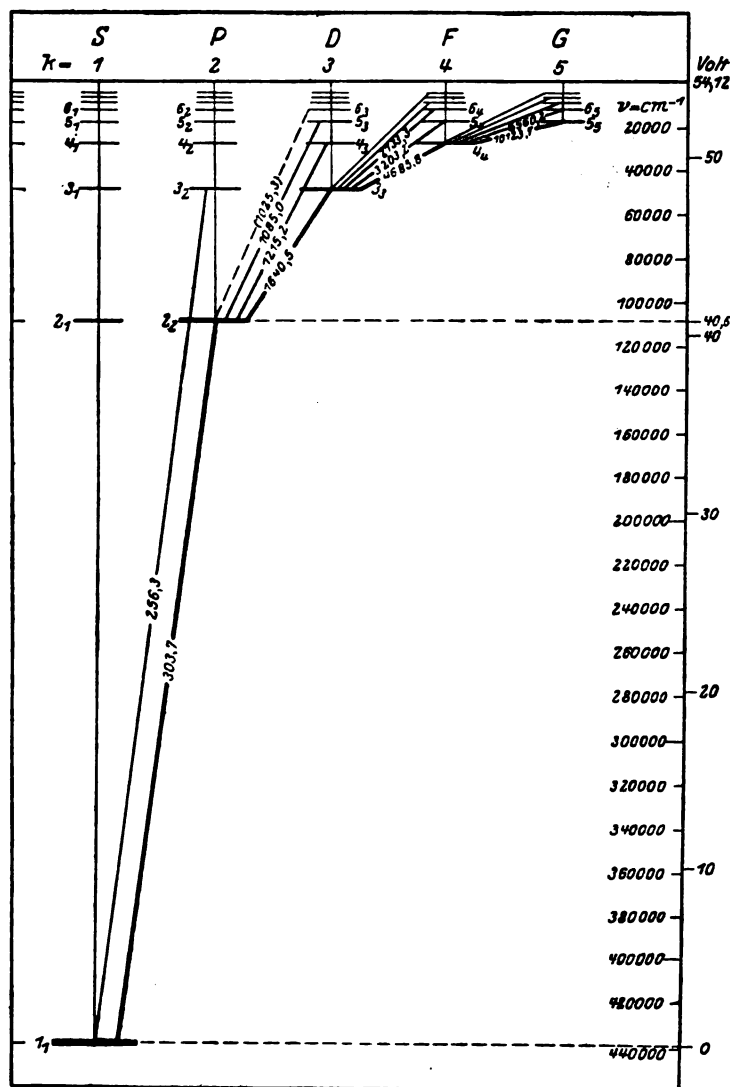



Fig. 93 - Schema dei livelli energetici di He^{+} (HeII) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd. II, p. 9).

potremo solo trovare lo spettro HI, per l'elio potremo avere gli spettri di HeI e HeII; l'ultimo non è altro che lo spettro di scintilla dell'elio, considerato in questo paragrafo.

Presso il litio troviamo gli spettri LiI, LiII, LiIII; presso il berillio gli spettri di BeI, BeII, BeIII e BeIV, che, insieme a LiIII, è stato studiato da Edlèn ed Ericson.

13. – Analogia fra le serie ottiche degli atomi a un solo elettrone e le serie K ed L degli elementi pesanti. Il numero quantico totale.

Quando l'unico elettrone che posseggono H, He^+, Li^{+2}, Be^{+3} è allontanato dal nucleo, il sistema rimane totalmente privo di cariche elettriche negative extranucleari capaci di prendere il posto dell'elettrone perduto. Per questa ragione non è possibile che essi emettano raggi X secondo il processo indicato nel capitolo precedente.

La discontinuità d'assorbimento prevedibile per l' idrogeno a 910 A (13,59 volt) è la discontinuità a frequenza più elevata concepibile per questo elemento. E in questo senso essa si può considerare analoga alla discontinuità K, che presso elementi a struttura più complessa cade nella lontana regione dei raggi X. La discontinuità successiva, messa in evidenza nello spettro delle stelle e corrispondente al limite della serie di Balmer, è, continuando l'analogia, confrontabile con le discontinuità successive dello spettro d' assorbimento dei raggi X e cioè all' insieme delle discontinuità L.

Ma quest'analogia qualitativa fra i livelli ottici degli elementi H, He^+, Li^{+2}, Be^{+3} e quelli interni degli atomi pesanti ha una base quantitativa.

Ricordiamo che i numeri atomici, Z, di H, He^+, Li^{+2}, Be^{+3} sono successivamente 1, 2, 3, 4, cioè sono eguali al coefficiente che elevato al quadrato moltiplica $\frac{Rc}{n^2}$ per dare il valore numerico dei livelli a ugual numero d'ordine della sequenza di elementi considerata. L'espressione di ognuno

di questi livelli può quindi essere scritta nella forma generale

$$\nu = Z^2 \frac{R c}{n^2}, \tag{15}$$

e se si considera la relazione

$$\sqrt{\frac{\nu'}{R}} = \frac{Z}{n} . \tag{15'}$$

si vede che essa dà luogo a una rappresentazione lineare di livelli a ugual numero d'ordine degli elementi della sequenza dell'idrogeno (fig. 94).

Nella regione dei raggi X si avevano le relazioni

$$\nu = (Z - \sigma)^2 \frac{R c}{n^2} \tag{16}$$

e

$$\sqrt{\frac{\nu'}{R}} = \frac{(Z - \sigma)}{n} \tag{16'}$$

fra livelli a ugual numero d'ordine, relazioni che differiscono dalle attuali solo perchè al posto di Z compare il fattore $(Z - \sigma)$, che rappresenta la carica nucleare dell'atomo diminuita di un termine di correzione, dipendente dalla presenza degli elettroni atomici estranei alla schiera considerata, n (numero di schermo; Cap. IV, § 10).

Fig. 94 - Diagramma del Moseley pei livelli della sequenza dell'idrogeno atomico.

I numeri d'ordine nelle espressioni del Moseley e in quelle dei livelli successivi della regione ottica degli elementi considerati si corrispondono.

Aggiungiamo che il Moseley stesso ha trovato che le

radiazioni della serie K degli elementi soddisfano alla relazione (Cap. IV, § 8)

$$\nu = (Z - \sigma)^2 R c \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right), \quad \sigma = 1 \,, \tag{17}$$

e quelle della serie L all'altra

$$\nu = (Z - \sigma)^2 R c \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right), \quad \sigma = 7{,}4 \,. \tag{17'}$$

Queste due sono paragonabili alle

$$\nu = Z^2 R c \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) \quad , \quad \nu = Z^2 R c \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right), \tag{18}$$

che rappresentano i primi termini delle prime due serie di H, He^{+}, Li^{+2} Be^{+3}.

Oltre che una corrispondenza di rappresentazione numerica i livelli interni all'atomo hanno cioè una corrispondenza di funzioni relativamente all' atto dell' emissione luminosa coi livelli ottici della sequenza dell' idrogeno.

Si delinea così un principio di equivalenza fra livelli interni e ottici degli atomi, che potremo portare in fondo solo quando conosceremo gli spettri ottici di atomi più complessi di quelli fin qui considerati, e che allora anzi potrà tradursi senz'altro in un principio di continuità fra la regione interna e l'esterna dell'atomo.

Possiamo tuttavia fin d'ora dedurre un resultato immediato da quanto abbiamo detto.

I livelli energetici interni ed esterni degli atomi sono caratterizzati da un valore determinato di un numero intero, che coincide col numero d'ordine del livello energetico che si considera, n.

Chiameremo questo numero, che vale a contradistinguere un livello energetico o « stato quantico » dell'atomo, *numero quantico totale*. L'aggettivo « totale » è richiesto dal fatto che in seguito apparirà la necessità di introdurre altri numeri per definire stati quantici che hanno il medesimo numero quantico totale.

Così il livello K avrà il numero quantico totale 1, come

il livello normale dell' idrogeno e degli ioni della sua sequenza. All' insieme dei livelli L, che sono molto vicini fra loro, daremo il numero quantico 2, come al livello limite della serie di Balmer dell' idrogeno. E così via pei livelli M ed N a cui spetta il numero quantico 3 e 4 rispettivamente.

Già di qui vediamo la necessità dell'aggettivo totale per il numero quantico introdotto; sappiamo infatti che i livelli L, M, ecc. sono multipli.

Possiamo aggiungere che da quanto si rileva dalla sistematica delle radiazioni della sequenza dell' idrogeno e da quella dei raggi X resulta che *in un atto d'emissione il numero quantico totale varia di un numero qualunque di unità a partire da* 1.

Fin d'ora possiamo vedere che questa legge non corrisponde a un puro formalismo, ma ha un significato fisico preciso.

Il numero quantico totale, come qui è stato definito, caratterizza la schiera elettronica (reale sempre nel caso dei raggi X, virtuale salvo nel caso $n = 1$, per la sequenza dell' idrogeno) da cui parte o a cui arriva l'elettrone che compie un atto d'emissione. Questo dunque avviene *generalmente* quando un elettrone passa da una schiera elettronica a un'altra che ha diverso numero quantico totale.

La Tabella XXII elenca i numeri quantici totali che spettano alle singole schiere elettroniche.

TABELLA XXII

Schiera elettronica . . .	K	L	M	N	O	P	Q
Numero quantico totale	1	2	3	4	5	6	7

14. – Dal principio del Ritz alla proposizione del Bohr.

Ogni termine delle serie spettrali a cui obbediscono le radiazioni di H, He^{+}, Li^{+2}, Be^{+3}, come anche di quelle

ad alta frequenza, si compone di due parti e si può sinteticamente rappresentare con una relazione della forma

$$\nu = T_1 - T_2 , \qquad T_1 > T_2 , \tag{19}$$

ove T_1 è il termine fisso e T_2 il termine corrente, ossia variabile da radiazione a radiazione della stessa serie.

L'interpretazione dei risultati ottenuti col metodo dei potenziali critici ci ha permesso di stabilire che una radiazione di frequenza ν è rappresentabile con la differenza di due termini E_1, E_2; cioè che

$$h\nu = E_1 - E_2 , \quad E_1 > E_2 , \tag{20}$$

dove E_1 è l'energia del livello più basso dell'atomo (eventualmente il normale) ed E_2 quello più elevato dei due (eccitato).

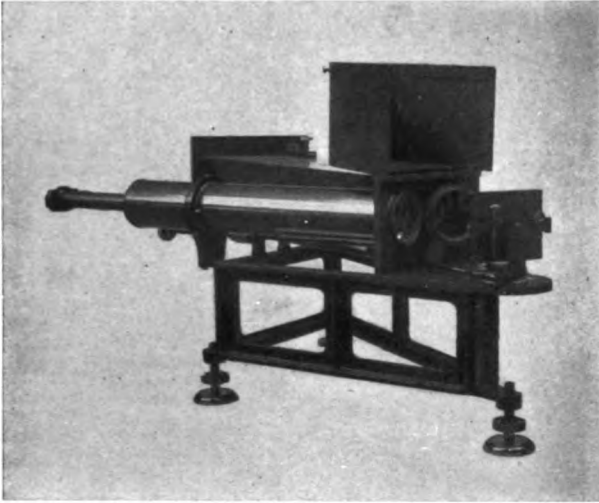
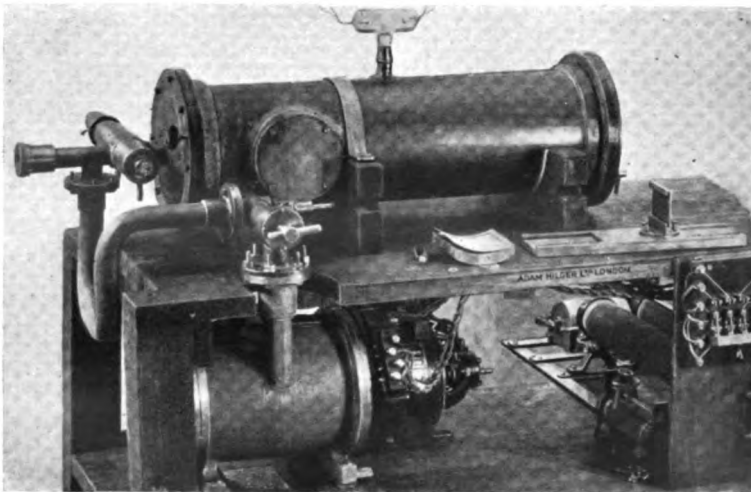
Il confronto fra le due relazioni fornisce le eguaglianze:

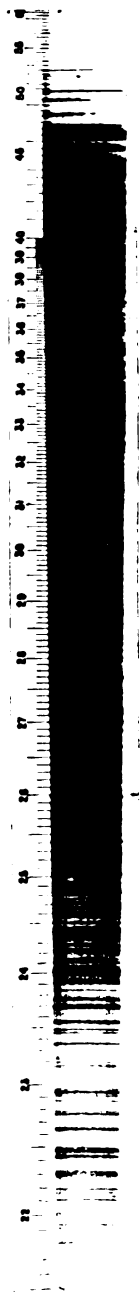
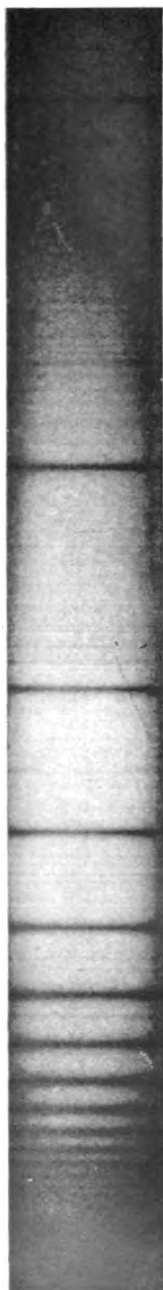
$$hT_1 = E_1 \qquad hT_2 = E_2 \tag{21}$$

le quali dicono *che i termini delle serie empiriche moltiplicati per h non sono che le energie degli stati quantici dell'atomo a cui appartengono le radiazioni corrispondenti.* Per modo che la conoscenza empirica delle differenze di queste energie ci permette di costruire tutta la serie dei livelli energetici dell'atomo neutro o ionizzato.

La relazione $\nu = T_1 - T_2$ è di origine assolutamente empirica ed è stata formulata dal Ritz come conclusione del faticoso lavoro di classificazione delle righe spettrali durato per un cinquantennio di laboriose osservazioni e ricerche da parte di numerosi osservatori.

La relazione $h\nu = E_1 - E_2$ è stata proposta come una ipotesi da Niels Bohr nel 1913, ma è ormai da considerare come un principio saldamente costituito sopra basi sperimentali. Infatti fin qui nessuna esperienza ha gettato ombra di dubbio, sia sulla geniale intuizione di Max Planck che ha condotto a introdurre il quanto d'azione h; sia sul principio d'equivalenza fra energie meccaniche $\frac{1}{2} mv^2$, elettriche eV, e radianti $h\nu$, stabilito da A. Einstein e che è il fondamento dell'interpretazione con la (20) delle esperienze fin qui esposte.

SPETTROGRAFI OTTICI

N. 1 - Spettrografo Ronchi a reticolo piano per lo studio dello spettro visibile.

N. 2 - Spettrografo a vuoto di J. Thibaut a reticolo cilindrico per lo studio della regione limite fra raggi X e ultravioletti. Esso nella figura è connesso alla pompa molecolare di F. Holweck.

SPETTRI OTTICI D'EMISSIONE E ASSORBIMENTO

N. 1 - Spettro d'emissione del rame ottenuto dal circuito oscillante della Staz. Radiotel. di Coltano nel 1914 (μF. 1.52, μH 6,6, 320 scariche al sec., 20000 volt). I numeri della scala graduata sono la lunghezza d'onda in 10^{-6} cm.

N. 2 - Spettro d'assorbimento dell'idrogeno atomico (serie di Balmer) ottenuto dalla stella β Tauri (Ch'ing-Sung Yü, Lick Observatory Bull. n. 422, 1930).

N. 3 - Fotometria del tripletto del magnesio λ = 3829,36, 3862.30, 3838,29 A ($2^3P - 3^3D$) (in campo magnetico, effetto Paschen-Back parziale, componenti ortogonali) ottenuta con microfotometro Kipp e Zonen (W. C. van Geel)

Per quanto riguarda la natura dei livelli E_1 e E_2 che soddisfano alla condizione $E_1 - E_2 = h\nu$, e cioè possono dar luogo ad emissione di radiazione, da quanto abbiamo detto sin qui per le serie dell' idrogeno e per la regione dei raggi X, resulta che essi debbono avere in generale *diverso* « numero quantico totale ».

Il precisare ulteriormente il carattere dei livelli energetici dell'atomo da cui si può attendere radiazione ci permetterà di raggiungere una conoscenza più completa delle proprietà atomiche fin qui limitata alla distribuzione energetica reale e virtuale degli elettroni che fanno parte dell'atomo. Questo noi otterremo con uno studio accurato degli spettri di elementi meno semplici di quelli studiati fino ad ora.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

P. D. Foote, F. Mohler: *The Origin of Spectra.* New York, 1922.

K. T. Compton, F. L. Mohler: *Jonisierungs- und Anregungsspannungen.* Berlin, 1925.

J. Franck, P. Jordan: *Anregung von Quantensprünge durch Stösse.*, Berlin, 1926.

F. H. Mohler: *Recombination and Photoionization.* « Phys. Rev. Suppl »., vol. I, p. 216, 1929.

A. E. Ruark e H. C. Urey: *Atoms, Molecules and Quanta.* New York, 1930.

Capitolo VI.

I LIVELLI DEI METALLI ALCALINI E DELLE LORO SEQUENZE ISOELETTRONICHE

1. – Gli atomi dei gas nobili e dei metalli alcalini.

Nella colonna 0 della tavola periodica (Cap. I, Tab. II) troviamo la serie dei gas nobili: *elio*, *neon*, *argon*, *kripton*, *xenon*, *emanio*, coi numeri atomici 2, 10, 18, 36, 54, 86 successivamente. Questi gas sono monoatomici e non danno luogo in condizioni ordinarie a composti chimici. Tale proprietà può esser messa in relazione col fatto che gli atomi dei gas nobili sono diamagnetici (Cap. XII, § 1) e hanno potenziale di ionizzazione più elevato di quello degli elementi vicini (fig. 95, curva I). Essi non sono dotati cioè di momento magnetico e difficilmente da essi si staccano cariche elettriche. Le condizioni in cui si trovano sono quindi poco favorevoli al determinarsi di forze di allacciamento con atomi della stessa specie o di specie diversa.

Per questo possiamo dire che *i gruppi elettronici dei gas nobili costituiscono sistemi in equilibrio ad elevata stabilità.*

Tutti gli elementi che non sono i gas nobili in condizioni ordinarie esistono o come molecole biatomiche (se gassosi), o allo stato liquido, o (come solidi e composti chimici) in una compagine cristallina. Tutte le configurazioni elettroniche, che non sono quelle dei gas nobili, in condizioni ordinarie non stanno spontaneamente isolate, ma subiscono modificazioni e si aggruppano in complessi che hanno una minore labilità del sistema originale.

Fissiamo ora la nostra attenzione sui metalli alcalini, *litio*, *sodio*, *potassio*, *rubidio*, *cesio*, i cui numeri atomici sono 3, 11, 19, 37, 55. Essi nella tavola occupano il posto successivo a un gas nobile, cioè posseggono una carica nucleare positiva e un elettrone esterno in più del gas che li precede.

I metalli alcalini si mantengono allo stato metallico solo

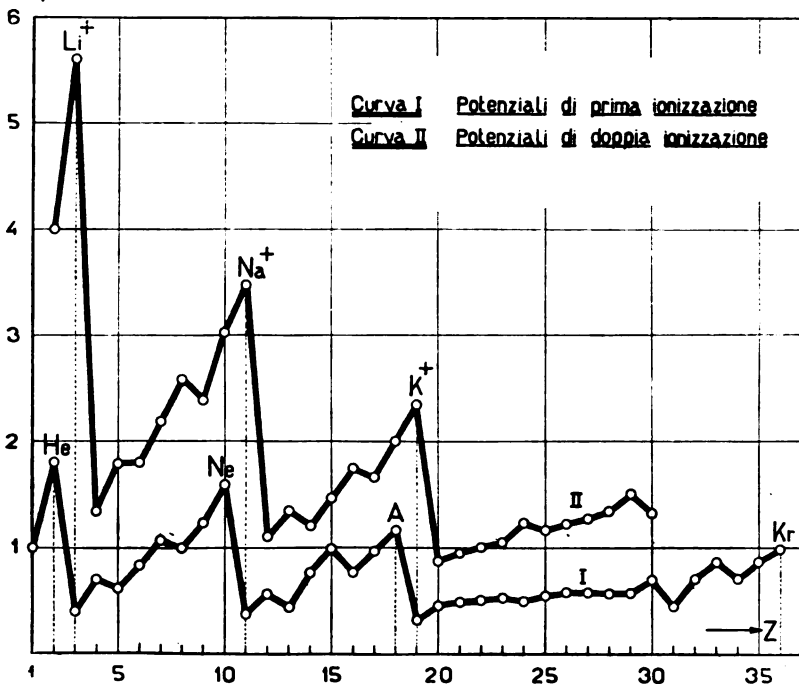



Fig. 95 - Potenziali di 1ª e 2ª ionizzazione degli elementi fra $Z = 1$ e $Z = 35$. Il potenziale di ionizzazione dell'idrogeno (13.59 volt) è scelto come unità.

previo isolamento o protezione e dimostrano una spiccata tendenza a formare composti. Raggiungono lo stato atomico solo per evaporazione del metallo puro nel vuoto. In più presso i loro sali essi sono presenti come ioni con un'unica carica elementare positiva; non è possibile ritrovare il metallo alcalino associato ad altri atomi sotto forma di ione a maggior numero di cariche positive.

L' ione monovalente dei metalli alcalini è inoltre diamagnetico ed ha potenziale di ionizzazione elevato (fig. 95, curva II); si trova cioè rispetto agli ioni dello stesso tipo nelle condizioni stesse che il gas nobile rispetto agli altri elementi.

Quando un metallo alcalino ha perduto un elettrone ha dunque raggiunto una stabilità in certo senso paragonabile a quella del gas nobile che lo precede, il quale possiede un numero di elettroni esterni eguale a quello degli elettroni rimasti connessi all' ione monovalente.

A causa delle sue proprietà, è naturale ammettere che nell' ione monovalente del metallo alcalino gli elettroni residui conservino anche la medesima configurazione che essi hanno nel relativo gas nobile, e che perciò l'atomo di un metallo alcalino si possa schematizzare come segue

residuo atomico tipo gas nobile + un elettrone.

Questo significa che all'elettrone in più del gas nobile, che lo precede, è da attribuire il complesso delle proprietà chimico fisiche che distingue il metallo alcalino dagli altri elementi.

Possiamo precisare meglio la configurazione dei singoli metalli alcalini. Se nel passare da un gas nobile al successivo le configurazioni stabili si conservano costituendo una schiera elettronica completa, e se si tien conto di quanto sappiamo circa i livelli interni dell'atomo, possiamo attribuire ai gas nobili e ai relativi metalli alcalini la distribuzione elettronica rappresentata dalla Tabella XXIII.

In ogni caso cioè l'elettrone ottico del metallo alcalino si aggiunge all' ione prendendo posto sul primo livello a numero quantico totale successivo a quello che presso il

gas nobile è terminato da un gruppo di otto elettroni. Unica eccezione a questa costituzione è quella del litio, che segue l'elio; questo infatti possiede due soli elettroni.

TABELLA XXIII.

	K n = 1	L 2	M 3	N 4	O 5	P 6
2 He	2					
3 Li	2	1				
10 Ne	2	8				
11 Na	2	8	1			
18 A	2	8	8			
19 K	2	8	8	1		
36 Kr	2	8	8 10	8		
37 Rb	2	8	8 10	8	1	
54 X	2	8	8 10	8 10	8	
55 Cs	2	8	8 10	8 10	8	1

Il sistema a due elettroni dell'elio non ha però stabilità inferiore a quella degli otto elettroni che chiudono le schiere elettroniche degli altri gas nobili.

L'ottetto di neon e argon resulta direttamente dalla struttura dei primi due periodi della tavola periodica del Mendeleieff. Meno facile è comprendere la distribuzione elettronica attribuita a kripton e xenon. Essa però verrà chiarita in seguito e precisamente nel Cap. VII (§ 6).

Ad ogni modo vediamo che l'elettrone ottico in tutti i metalli alcalini ha sempre una posizione equivalente, per quanto il numero quantico totale del livello occupato da esso non sia sempre il medesimo. Mentre l'elettrone ottico dell'idrogeno ha il numero quantico totale 1 nella sua condizione normale, al litio il numero quantico totale dell'elettrone ottico ha valore 2 ed esso cresce di una unità per volta nei metalli alcalini successivi.

Facendo astrazione da questo particolare, presso i metalli alcalini, come presso l'idrogeno, abbiamo dunque una

parte dell'atomo stabile e un elettrone che costituisce il protagonista principale di tutte le manifestazioni dell'atomo. Esso è dominato da una carica centrale prossimamente unitaria come l'unico elettrone dell' idrogeno atomico.

Se tutto quanto abbiamo detto è vero, gli spettri dei metalli alcalini non debbono avere carattere profondamente diverso da quello dell' idrogeno.

La sistematica delle radiazioni dei metalli alcalini dimostra appunto che, nonostante il numero talvolta notevole delle cariche elettriche connesse al nucleo, essi sono elementi *a un solo elettrone ottico.*

Dalla sistematica stessa possiamo ricavare tuttavia le differenze che il residuo atomico complesso determina in confronto con l' idrogeno e gli ioni che gli somigliano.

2. – Sistematica delle radiazioni dei metalli alcalini.

Presso gli spettri dei metalli alcalini si sono trovate quattro serie di radiazioni:

$$\left.\begin{array}{lll}
\text{Serie principale} & \nu = cR\left(\dfrac{1}{(1+\mathbf{s})^2} - \dfrac{1}{(\mathrm{m}+\mathbf{p})^2}\right); & \mathrm{m} = 2, 3, \ldots \\
\text{I}^{\text{a}} \text{ Serie accessoria} & \nu = cR\left(\dfrac{1}{(2+\mathbf{p})^2} - \dfrac{1}{(\mathrm{m}+\mathbf{d})^2}\right); & \mathrm{m} = 3, 4, \ldots \\
\text{II}^{\text{a}} \text{ Serie accessoria} & \nu = cR\left(\dfrac{1}{(2+\mathbf{p})^2} - \dfrac{1}{(\mathrm{m}+\mathbf{s})^2}\right); & \mathrm{m} = 2, 3, \ldots \\
\text{Serie di Bergmann} & \nu = cR\left(\dfrac{1}{(3+\mathbf{d})^2} - \dfrac{1}{(\mathrm{m}+\mathbf{f})^2}\right); & \mathrm{m} = 4, 5, \ldots
\end{array}\right\} \quad (1)$$

ove R è la costante del Rydberg e le lettere **s**, **p**, **d**, **f**, rappresentano correzioni fisse per ogni tipo di termine che, per opportuna scelta di m intero, hanno valore inferiore all'unità.

Quando si pongano le **s**, **p**, **d**, **f**, uguali a 0, le (1) si riducono alle prime tre serie dell'idrogeno (Cap. V, § 4, form. 1). La sostituzione di un «residuo atomico» complesso al «nucleo

semplice» giustifica il valore non trascurabile della correzione nel passaggio dall' idrogeno ai metalli alcalini.

Le serie precedenti possono essere rappresentate in un modo simbolico suggerito dal Paschen e che ha acquistato notevole importanza nella spettroscopia.

Poniamo il termine generico

$$\frac{R}{(\mathrm{m} + \mathbf{a})^2} = (\mathrm{m}\mathbf{a}), \tag{2}$$

ove m è il numero intero ed **a** rappresenta una delle correzioni **s**, **p**, **d**, **f**. Allora le serie precedenti si possono scrivere per simboli come segue:

$$\begin{array}{rll} \text{Serie principale:} & \nu' = 1\mathbf{s} - \mathrm{m}\mathbf{p}, & \mathrm{m} = 2, 3, 4, \ldots \\ \text{I}^0 \text{ Serie accessoria:} & \nu' = 2\mathbf{p} - \mathrm{m}\mathbf{d}, & \mathrm{m} = 3, 4, 5, \ldots \\ \text{II}^0 \text{ Serie accessoria:} & \nu' = 2\mathbf{p} - \mathrm{m}\mathbf{s}, & \mathrm{m} = 2, 3, 4, \ldots \\ \text{Serie Bergmann:} & \nu' = 3\mathbf{d} - \mathrm{m}\mathbf{f}, & \mathrm{m} = 4, 5, 6, \ldots \end{array} \tag{3}$$

$\nu' = \frac{\nu}{c}$ è un numero d'onde ed è espresso in cm^{-1}.

Alla serie principale appartengono ad esempio la riga rossa del litio e le gialle del sodio. Questa serie si presenta pure nell'assorbimento dell'atomo in condizioni normali e comprende quindi la radiazione di risonanza. Essa corrisponde alla serie di Lyman dell'idrogeno. Il suo limite 1s è il livello energetico fondamentale dell'atomo, dal cui valore si deduce il potenziale di ionizzazione dell'atomo stesso.

Dal valore della frequenza propria della prima radiazione di risonanza si ottiene 2 **p**, limite delle due serie successive, che corrispondono alla serie di Balmer dell' idrogeno.

La serie di Bergmann solo in un senso assai limitato può considerarsi corrispondente alla terza serie dell' idrogeno, che ha numero quantico totale uguale a 3 nel termine che rappresenta il limite.

Alla serie di Balmer dell' idrogeno corrispondono ad ogni modo due serie di righe presso i metalli alcalini. Il livello a numero d'ordine 2 non è semplice per essi, come

lo è per l' idrogeno, ma comprende due livelli a cui competono correzioni diverse (s, p).

In seguito metteremo in luce la corrispondenza effettiva delle serie dell' idrogeno con quelle dei metalli alcalini.

Col criterio già noto possiamo intanto costruire lo schema dei livelli energetici del primo dei metalli alcalini, il *litio* (fig. 96) (1).

Il potenziale di ionizzazione del litio (limite 1s) è di 5,37 volt, il potenziale di risonanza di 1,84 volt (Tab. XXIV).

TABELLA XXIV. – *Potenziali critici dei metalli alcalini.*

	Notazione dei livelli	ν'	Volt	
			Calc.	Oss.
3 Li	1s	43486	5,368	
	1s — $2p_1$	14903	1,840	
11 Na	1s	41449	5,116	5,13
	1s — $2p_1$	16973	2,095	2,12
19 K	1 s	35006	4,321	4,1
	1 s — 2 p_1	13043	1,610	1,55
37 Rb	1s	33689	4,158	4,1
	1s — $2p_1$	12817	1,582	1,6
55 Cs	1s	31405	3,877	3,9
	1s — $2p_1$	11732	1,448	1,48

Essi sono stati ottenuti dal limite della serie principale, che è a 2299 A, e dalla prima radiazione di assorbimento, che è a 6707,85 A.

Dalla prima radiazione della II serie accessoria, 8126,5 A, si determina il valore del termine 2 s.

Dalla prima radiazione della I serie accessoria, 6103,5 A, si ottiene la posizione del termine 3 **d**, che è superiore al 3 **p**.

Dalla prima radiazione della serie di Bergmann, 18697 A, si deduce il valore di 4 **f**. Le successive righe di ogni serie

(1) Per le notazioni in lettere maiuscole delle figure di questo capitolo vedere Cap. VII, § 3.

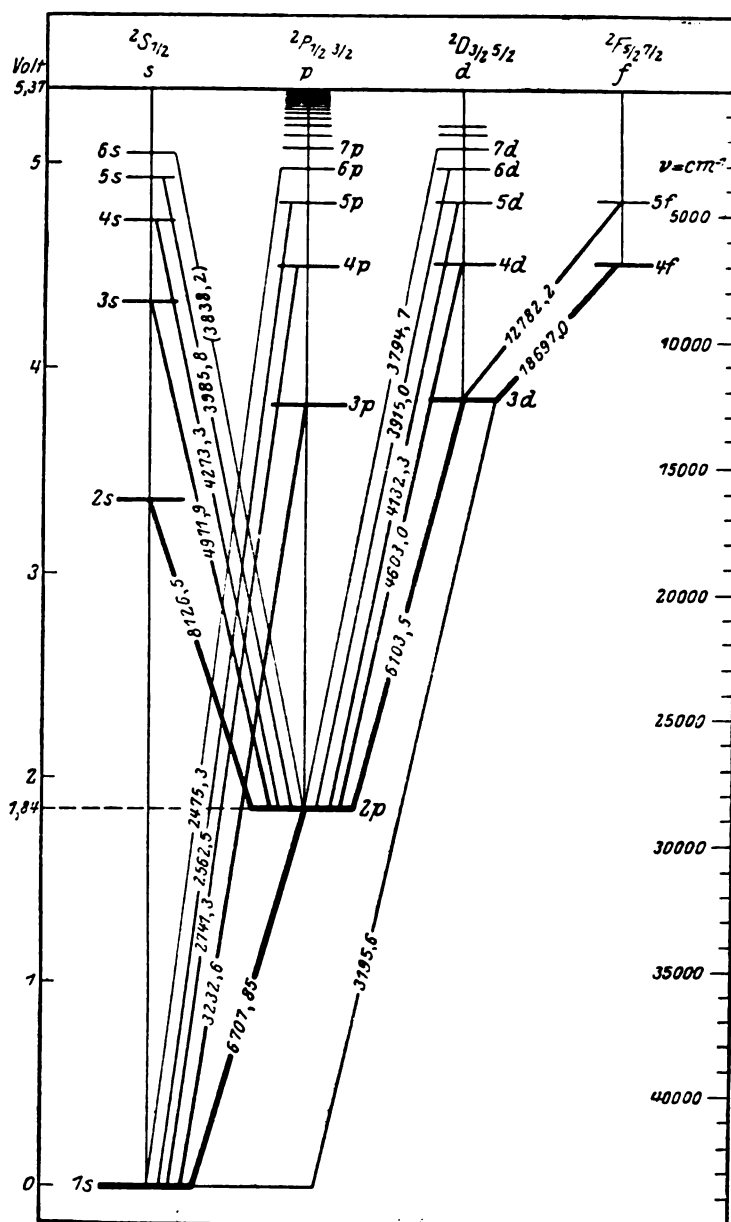



Fig. 96 - Schema dei livelli energetici del litio (LiI) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 15).

valgono a definire il valore dei termini a numero d'ordine superiore rispetto ai precedenti.

Talvolta nello spettro del litio e degli altri metalli alcalini si notano radiazioni che corrispondono al passaggio fra due degli stati energetici già elencati, come 1s — 3d [1], 2p — mp (m = 3, 4, 5, 6) che sono dette combinazioni *proibite* (§ 3).

3. – Il numero quantico totale. Il numero quantico azimutale e la sua legge di selezione.

Dalla serie empirica dei metalli alcalini deduciamo le seguente successione di termini:

1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s	
	2p	3p	4p	5p	6p	7p	
		3d	4d	5d	6d	7d	(4)
			4f	5f	6f	7f	
				5g	6g	7g	
					6h	7h	

ove i simboli, secondo quanto è detto nel paragrafo precedente, indicano: la *cifra*, il numero d'ordine del livello e la *lettera*, una correzione da aggiungere alla cifra per ottenere che la frazione (2) rappresenti il numero d'onde corrispondente a un livello ottico dell'atomo di un metallo alcalino.

Prima di considerare le lettere esaminiamo le cifre e per fissare le idee teniamo presente il caso del litio.

Il numero quantico totale che spetta all'elettrone ottico del litio, secondo la configurazione attribuita a questo elemento nel suo stato normale, è 2. Il numero d'ordine dello stato fondamentale del litio, che compare nella formula empirica, è invece 1. Non possiamo dunque qui, come già abbiamo fatto nel caso dell' idrogeno e degli ioni ad esso simili, conservare al numero d'ordine il significato di numero quantico totale.

L'emissione di una radiazione ha luogo presso l' idrogeno

---

[1] Per queste transizioni vedere Cap. XI, § 8.

e gli ioni della sua sequenza quando il numero quantico totale cambia di almeno un'unità. Per la corrispondenza stabilita fra i livelli dell'idrogeno e i livelli interni dell'atomo, possiamo cioè dire che in questo caso l'emissione di una radiazione ha luogo quando un elettrone ottico cambia schiera elettronica.

Vediamo dalle (1) che una radiazione si manifesta per lo più in seguito a cambiamento del numero intero della formula di serie di una o più unità, ma che n può anche rimaner costante (II serie accessoria, primo termine).

Il numero quantico totale segue la medesima legge di variazione in corrispondenza di ogni atto d'emissione [1].

Cioè nel caso del litio e degli altri metalli alcalini il cambiamento di schiera elettronica può anche non avvenire e allora l'elettrone ottico passa dall'uno all'altro dei livelli a diversa correzione **s**, **p**, **d**, **f**, della stessa schiera. In tal modo la radiazione di risonanza del litio dovrebbe scriversi col simbolo $2\,\mathbf{s}' - 2\,\mathbf{p}$ invece che $1\,\mathbf{s} - 2\,\mathbf{p}$, ove $\mathbf{s}'$ è una modificazione della **s** scelta in modo che il valore della formula empirica non cambi.

La differenza fra il denominatore della formula empirica e il numero quantico totale dell'elettrone ottico ha un significato fisico, di cui ci occuperemo nel § 9 di questo capitolo.

Mentre dunque presso i metalli alcalini il numero quantico totale varia di un numero qualunque di unità, a partir dallo zero, i termini **s**, **p**, **d**, **f**, ecc. non si combinano fra loro in un modo qualunque.

Presso *le radiazioni di combinazione* che sono eccezionali (§ 2), troviamo differenze di termini della stessa riga orizzontale, termini cioè contraddistinti dalla medesima lettera, ma *le radiazioni di serie*, che sono le più frequenti e le più facili ad eccitare, *si ottengono da combinazioni di termini che stanno in righe successive.*

Traduciamo questa regola empirica in una forma sugge-

---

(1) Dallo schema dei livelli dei metalli alcalini (fig. 108) si vede che i numeri quantici totali dei primi livelli **s** e **p**, da cui dipende il primo termine della serie principale, sono sempre identici.

stiva. Associamo alle lettere **s**, **p**, **d**, **f**, ecc. rispettivamente i numeri 1, 2, 3, 4, ecc.

I valori di **s**, **p**, **d**, **f** sono minori dell'unità, quindi i numeri interi che scegliamo a rappresentarli hanno *per ora* solo un significato convenzionale.

Questi numeri, che servono a classificare i livelli energetici che hanno egual numero intero nella formula di serie, ossia che hanno egual numero quantico totale, si indicano col nome di *numeri quantici azimutali.*

L'aggettivo non è che una concessione all' interpretazione modellistica della struttura atomica e per noi non ha che un valore formale.

Indicheremo con la lettera k uno qualunque dei numeri quantici azimutali: 1, 2, 3, 4, ecc. Possiamo allora dire che le combinazioni più probabili di termini sono quelle per cui nell'emissione il numero quantico azimutale passa da 2 a 1 (serie principale); da 1 a 2 (II^a serie accessoria); da 3 a 2 (I^a serie accessoria); da 4 a 3 (serie di Bergmann) e così via. In forma riassuntiva: *i più probabili passaggi energetici corrispondenti a radiazione sono quelli per cui il numero quantico azimutale varia di una sola unità in più o in meno*:

$$\Delta k = \pm 1 \tag{5}$$

Questa è la *legge di selezione* dei numeri quantici azimutali.

Quando questa regola non è osservata si dice che la legge di selezione dei numeri quantici azimutali è *violata* o *rotta*. Questo per atomi a un solo elettrone ottico è determinato dalle condizioni speciali in cui essi si trovano; ad esempio quando sono assoggettati a campi elettrici o magnetici di particolare intensità (Cap. XI, § 4). Allora k può rimanere immutato o variare di due e più unità. La verifica della legge di selezione è indice invece di condizioni normali e non forzate da azioni esterne all'atomo.

Attualmente si preferisce alla numerazione superiore dei livelli: **s**, **p**, **d**, **f**, **g**, ecc., l'altra 0, 1, 2, 3, 4, 5, ecc. Quella cioè per cui a k viene sostituito il numero quantico:

$$k - 1 = l.$$

È chiaro che la legge di selezione per il «*numero quantico azimutale diminuito di un'unità*» l, rimane la stessa che per il numero quantico k, cioè:

$$\Delta l = \pm 1. \tag{5'}$$

Per brevità indicheremo in seguito anche il numero l con la locuzione «numero quantico azimutale».

4. – Duplicità dei livelli a ugual numero quantico azimutale.

Se osserviamo lo spettro dei metalli alcalini che seguono il litio ci accorgiamo facilmente che la classificazione dello spettro di righe trovata valida per il primo di essi non è completa.

Già presso il sodio (fig.98) vediamo che le righe della serie principale sono composte di due elementi; le ben note righe gialle del sodio, separate fra loro di circa 6 A, appartengono appunto ambedue a questa serie.

Se ci riferiamo all'ultimo dei metalli alcalini, il cesio, (fig. 99) anche con mezzi spettroscopici non troppo risolventi, riusciamo a rivelare che tutte le radiazioni più intense non sono semplici.

Tutte le righe della serie principale dei metalli alcalini che seguono il litio, sono costituite di doppietti la cui separazione va diminuendo dal principio alla fine della serie e si annulla al limite, che è comune alle due righe della serie (fig. 97).

Anche i termini della II serie accessoria sono costituiti da due radiazioni; essi tendono a due limiti diversi, per quanto vicini. La differenza fra questi due limiti è uguale

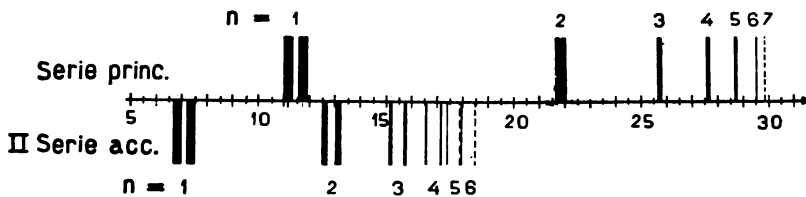



Fig. 97 - Schema della serie principale e della II accessoria dei metalli alcalini. Sulla scala sono i numeri d'onda (pel cesio) in 10^3 cm^{-1}.

alla differenza di frequenza fra le due prime righe della serie principale.

Segue di qui che il livello 2**p** e i successivi dello stesso nome, sono doppi. Analoghe osservazioni eseguite sopra i metalli alcalini che seguono il sodio hanno condotto a riconoscere che anche i livelli superiori, **d** ed **f**, sono doppi.

Quando questo non può esser messo in evidenza con le righe del sodio, si è perchè la distanza dei livelli considerati è troppo piccola per essere rivelata con mezzi spettroscopici comuni.

Solo apparecchi d'analisi spettrale ad alto potere risolutivo permettono di riconoscere che questa duplicità dei livelli è comune a tutti i metalli alcalini, compreso il litio. Si deduce anzi che col crescere del loro numero atomico si ha un progressivo aumento della distanza fra livelli di egual nome.

Così, mentre essa è di solo 0,338 cm^{-1} presso i livelli 2**p** del litio, raggiunge il valore di 554 cm^{-1} presso gli stessi livelli del cesio.

Una rappresentazione completa delle serie di righe dei metalli alcalini si avrà dalle formule:

$$\left.\begin{array}{lll}
\text{Serie principale} & \left.\begin{array}{l} \nu'_1 = 1s - m\mathbf{p}_1 \\ \nu'_1 = 1s - m\mathbf{p}_2 \end{array}\right\} & m = 2, 3, 4 \ldots. \\
\text{I}^a \text{ Serie accessoria} & \left.\begin{array}{l} \nu'_1 = 2\mathbf{p}_1 - m\mathbf{d}_i \\ \nu'_2 = 2\mathbf{p}_2 - m\mathbf{d}_i \end{array}\right\} & \begin{array}{l} m = 3, 4, 5 \ldots. \\ i = 1, 2 \end{array} \\
\text{II}^a \text{ Serie accessoria} & \left.\begin{array}{l} \nu'_1 = 2\mathbf{p}_1 - m s \\ \nu'_2 = 2\mathbf{p}_2 - m s \end{array}\right\} & m = 2, 3, 4 \ldots. \\
\text{Serie di Bergmann} & \left.\begin{array}{l} \nu'_1 = 2\mathbf{d}_1 - m\mathbf{f}_i \\ \nu'_2 = 2\mathbf{d}_2 - m\mathbf{f}_i \end{array}\right\} & \begin{array}{l} m = 4, 5, 6 \ldots. \\ i = 1, 2 \end{array}
\end{array}\right\} \quad (6)$$

Questo naturalmente significa che la correzione del numero quantico totale da introdurre nell'espressione che rappresenta il numero d'onde proprie di un termine, deve essere un poco più complicata di quella usata in precedenza (form. 2). Essa sarà

$$\frac{R}{[m + \mathbf{a} + f(m)]^2}. \qquad (7)$$

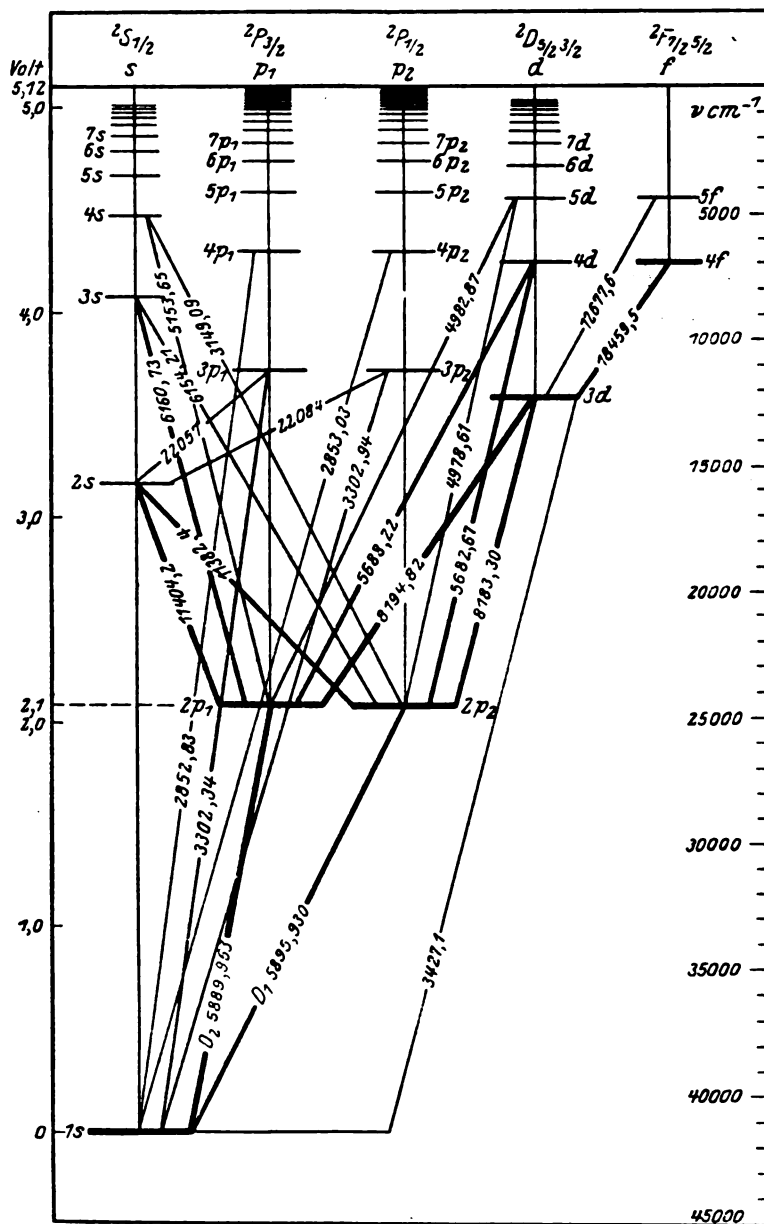



Fig. 98 - Schema dei livelli energetici del sodio (NaI) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 21).

Il modo adottato per render conto di questa correzione dice che essa non è la stessa per i livelli successivi di egual nome, come varia per livelli di nome diverso.

5. – Il numero quantico interno e la sua legge di selezione.

Per continuare nel procedimento seguito sin qui di numerare i livelli energetici, aggiungeremo ai precedenti un altro numero quantico, che serva a distinguere i livelli a ugual numero quantico azimutale. Questo nuovo numero si chiamerà *numero quantico interno*, verrà indicato con j e, a differenza degli altri due numeri già introdotti, non sarà sempre un numero intero. In particolare per gli atomi a un solo elettrone ottico, di cui ci occupiamo, è frazionario col denominatore 2.

Nella Tabella XXV sono elencati i livelli e i numeri quantici azimutali e interni che ad essi si debbono attribuire. Il simbolo del livello contenuto nella prima colonna porta l'indice empirico usato dal Paschen, e non ha nulla a che che fare con i numeri quantici introdotti.

TABELLA XXV

Livello	l	j
s	0	1/2
p_2	1	1/2
p_1	1	3/2
d_2	2	3/2
d_1	2	5/2
f_2	3	5/2
f_1	3	7/2

La numerazione dei livelli a ugual numero l può sembrare qui arbitraria; essa tuttavia è il resultato di una faticosa analisi delle strutture degli spettri, le cui serie non sono di

righe semplici, ed è giustificata dai resultati che se ne ottengono. Essa inoltre ha un significato preciso, come vedremo nei capitoli VIII e IX.

Osserviamo che nel caso attuale i numeri quantici interni sono legati ai numeri quantici azimutali dalla semplice relazione

$$j = l \pm \frac{1}{2} \tag{8}$$

j non può esser negativo, perciò il livello s per cui $l = 0$ è semplice $\left(j = \frac{1}{2}\right)$.

Come gli altri numeri quantici, i numeri interni differiscono l'uno dall'altro di un'unità, anche quando sono frazionari.

Esaminiamo ora a quale condizione soddisfano i numeri quantici interni nelle transizioni che danno luogo a radiazione.

Il livello a numero quantico $\frac{1}{2}$, come 1s, si combina con tutti e due i livelli **mp** nella serie principale e in questo caso il numero quantico interno nell'emissione o rimane immutato o diminuisce di un'unità. Nella II serie accessoria i livelli **2p** si combinano con gli ms e il numero quantico interno varia di 0 o di + 1.

Presso la I serie accessoria ambedue i livelli impegnati nella radiazione **3p** ed **md** sopo doppi e si dovrebbero presentare quattro righe. Invece se esaminiamo lo spettro del cesio per es. (fig. 99), troviamo nell'ultrarosso solo le righe 34892; 30100; 36127 A, che corrispondono ai passaggi $3\mathbf{d}_1 \rightarrow 2\mathbf{p}_1$, $3\mathbf{d}_2 \rightarrow 2\mathbf{p}_2$, $3\mathbf{d}_2 \rightarrow 2\mathbf{p}_1$ per cui $\Delta j = -1, 0$; mentre manca la transizione $3\mathbf{d}_1 \rightarrow 2\mathbf{p}_2$ per cui $\Delta j = -2$ (1).

Concluderemo quindi che il *numero quantico interno nella combinazione di termini corrispondenti a radiazione o rimane*

(1) Gli indici usati in questo periodo pei livelli sono quelli empirici del Paschen, non i numeri quantici interni.

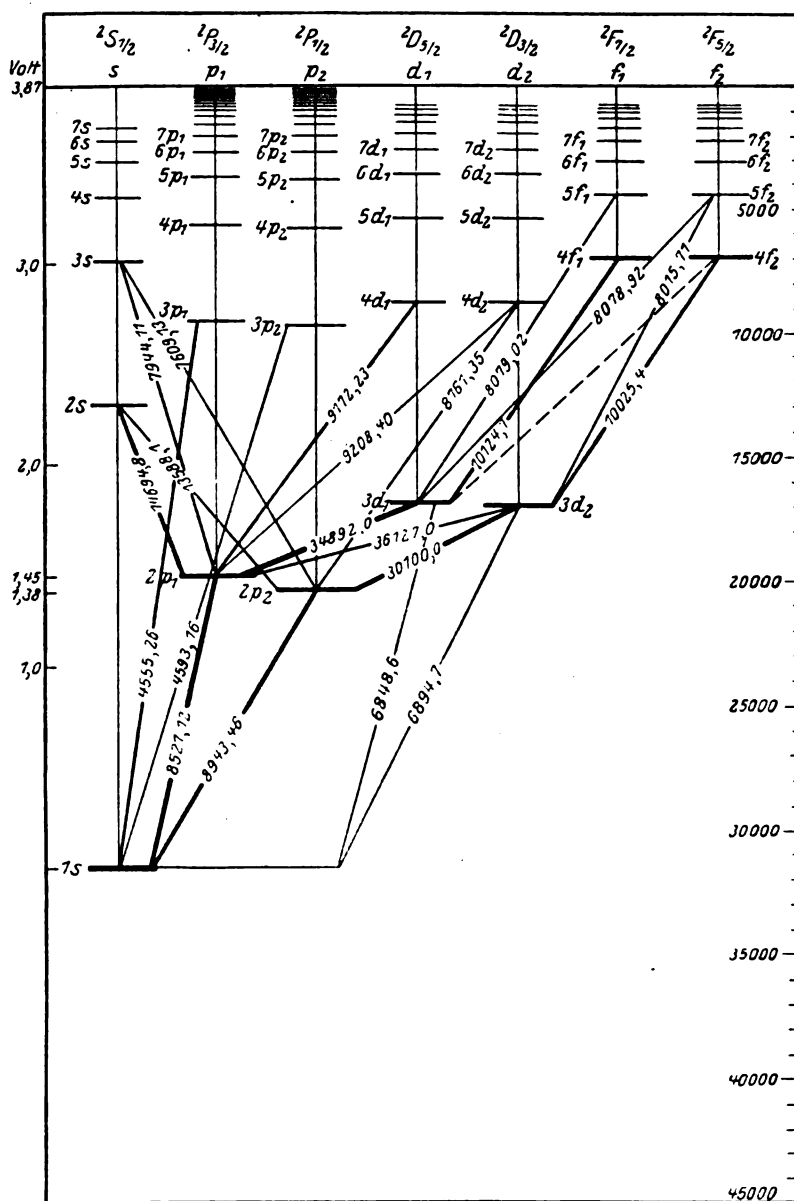



Fig. 99 - Schema dei livelli energetici del cesio (CsI) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 41).

immutato o varia di un' unità in più o in meno (fig. 100).

$$\Delta j = \begin{cases} +1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \qquad (9)$$

Fig. 100 - Schema dimostrativo della *legge di selezione* per le transizioni fra *l* e *j* di atomi a un solo elettrone ottico.

La cosa è meno evidente per le righe della serie di Bergmann di K, Rb, per es.; ma questo avviene soltanto perchè le radiazioni 3d — mf non sono completamente risolte; in esse le componenti dovute alla duplicità del livello f sono confuse l'una coll'altra a causa della piccola separazione dei livelli a diverso j.

Nulla però fin qui ha condotto a dubitare della legge di selezione del numero quantico interno, concepita come norma per le combinazioni di livelli dell'atomo emettente (o assorbente) sottratto ad ogni azione esterna.

Avvertiamo che nella letteratura si trovano talvolta ancora indicati i numeri quantici interni con valori che risultano dai precedenti per aggiunta di $\frac{1}{2}$, cioè con numeri interi anche dove per noi deve essere usato il numero frazionario; questo avviene specialmente per la classificazione dei livelli interni dell'atomo.

6. – L' intensità delle radiazioni dei multipletti e dei termini di serie.

L' introduzione dei numeri quantici interni è dovuta al Sommerfeld, che formulò anche una legge qualitativa delle intensità delle radiazioni generate dai singoli passaggi energetici dell'atomo. Essa è molto utile per la spettroscopia pratica.

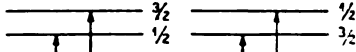
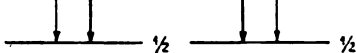
1°) Delle righe che appartengono a un certo passaggio Δk, le più intense sono quelle per cui sia nello stato iniziale che nello stato finale i numeri $j + \frac{1}{2}$ hanno lo stesso valore di k.

2⁰) Sono deboli quelle righe presso le quali le variazioni di j nel passaggio dallo stato iniziale allo stato finale sono uguali a quelle di k, ma i valori numerici di $j + \frac{1}{2}$ e k non coincidono.

3⁰) Le righe più deboli sono quelle presso le quali non coincidono nè i valori numerici di $j + \frac{1}{2}$ e k per lo stato iniziale e finale e nemmeno coincidono le variazioni di j con quelle di k; inoltre queste righe sono tanto più deboli quanto più le variazioni di j si allontanano da quelle di k.

Per ordine d'intensità si avrà quindi per $\Delta k = +1$ le $\Delta j = +1, 0, -1$; per $\Delta k = -1$ le $\Delta j = -1, 0, +1$.

Questo si deduce dall'intensità delle radiazioni delle singole serie dei metalli alcalini; infatti nella serie principale, in cui si ha un passaggio $\Delta k = -1$, la più intensa delle due radiazioni è quella per cui $\Delta j = -1$. Essa è anche una delle righe più intense in quanto nello stato iniziale (p) $k = 2$ e $j + \frac{1}{2} = 2$, nello stato finale (s) $k = 1$ e $j + \frac{1}{2} = 2$.

Il riassunto delle osservazioni sopra l'intensità delle radiazioni di serie dei metalli alcalini è contenuto nella Tabella XXVI.

In essa sotto l'indicazione $\frac{I}{I'}$ sono elencate le intensità relative delle righe componenti il multipletto di ogni serie. Si vede che i rapporti d'intensità sono nella serie principale e nella II accessoria come 1 : 2 e nella I accessoria come 1 : 5 : 9, mentre in quella di Bergmann sono come 1 : 14 : 20. Questi valori sono quelli dedotti dalla teoria (Cap. IX, § 14); ma sono assai prossimi agli sperimentali. Gli schemi posti accanto ad ogni caso per livelli regolari e rovesciati (numero quantico interno più elevato prima del minore) indicano a quale delle tre componenti di diversa frequenza spetti l'intensità più elevata o la più bassa.

Questo vale pei singoli multipletti; alle righe di fre-

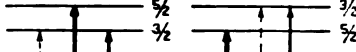
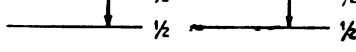
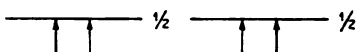
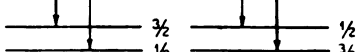
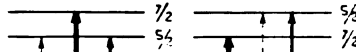
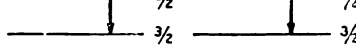



TABELLA XXVI

j	j'	Δj	$j+\frac{1}{2}$	$j'+\frac{1}{2}$	$\frac{I}{I'}$	
			Serie principale, $s - p_1$ $\Delta k = -1$			
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1	1	*1*	p
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	-1	1	2	*2*	s
			I[a] Serie accessoria, $p_1 - d_1 =$ $\Delta k = -1$			
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	-1	1	2	*5*	d
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	0	2	2	*1*	
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	-1	2	3	*9*	p
			II[a] Serie accessoria, $p_1 - s$ $\Delta k = +1$			
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1	1	*1*	s
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$+1$	2	1	*2*	p
			Serie di Bergmann, $d_1 - f_1$ $\Delta k = -1$			
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	-1	2	3	*14*	f
$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	0	3	3	*1*	
$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	-1	3	4	*20*	d

quenza ν, che fanno parte di multipletti della medesima serie, spetta intensità decrescente secondo la relazione:

$$\frac{I}{\nu} = C\,\frac{T(\mathrm{m})}{2^{\mathrm{m}}} \tag{10}$$

ove C è una costante caratteristica della serie e T(m) rappresenta il valore del termine corrente, cioè nella serie principale mp, nella II accessoria md, nella I accessoria ms, nella serie di Bergmann mf. Tuttavia è da notare che l'intensità delle radiazioni nell'interno di una serie dipende molto dalle condizioni d'eccitazione dello spettro. Quindi la legge precedente non ha validità generale, per quanto sia certo che l'intensità assoluta delle righe di una serie decresce rapidamente col crescere del numero quantico totale. Il che è in accordo col fatto che la probabilità d'eccitazione dei livelli più elevati, cioè più lontani dal livello base della serie, decresce con legge esponenziale (Cap. V, § 8).

Ci occuperemo nel § 9 di questo capitolo delle distanze fra i doppietti energetici degli atomi a un solo elettrone ottico.

7. – Molteplicità delle righe dell' idrogeno e dell'elio ionizzato.

I livelli dei metalli alcalini a ugual numero quantico totale presentano una molteplicità duplice: una cioè dipendente dalle differenze di numero quantico azimutale e una dipendente dal variare del numero quantico interno. Questo è apparso anche quando per esame con metodi spettroscopici poco raffinati la cosa non sembrava evidente. Il litio infatti ha livelli doppi, così come li ha il cesio (esclusi i livelli s).

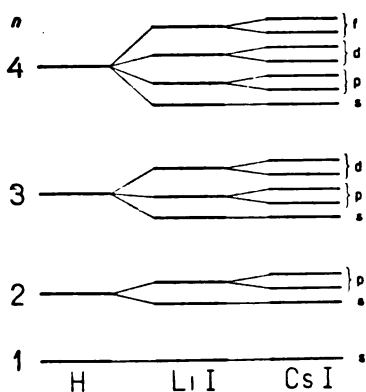



Fig. 101 - Corrispondenza fra i livelli di idrogeno atomico, litio, cesio.

Ci possiamo ora domandare se questa sia una caratteristica esclusiva dei metalli alcalini o se il fatto si ripeta anche per gli elementi a cui i metalli alcalini sono simili: cioè idrogeno ed elio ionizzati.

Lo schema della fig. 101 mette in corrispondenza i livelli ottici a ugual numero d'ordine di idrogeno, litio e cesio.

Come dal cesio al litio, la distanza dei livelli a ugual numero quantico azimutale e diverso numero quantico interno decresce, può darsi che presso l' idrogeno non solo sia mascherata la struttura per livelli a numero quantico interno, ma altresì quella a numero quantico azimutale. Ricercare presso l'idrogeno e l'elio ionizzato questa particolarità significa estendere e precisare i legami di parentela spettrale fra tutti gli elementi noti fin qui, che hanno un solo elettrone ottico responsabile dell'emissione delle radiazioni.

Fig. 102 *a*) - Struttura della riga H_α dell'idrogeno secondo G. Hansen (Ann. d. Phys. 78, p. 558, 1925).

Questa ricerca si traduce nella ricerca di un'eventuale struttura fina delle radiazioni proprie dell' idrogeno atomico e dell'elio ionizzato.

Il metodo con cui essa è stata eseguita è il seguente: produrre lo spettro degli atomi in questione in condizioni tali che le righe abbiano un'estrema finezza (bassa pressione nel tubo di scarica e temperatura a cui ha luogo la scarica poco elevata), fotografare la radiazione ottenuta con un apparecchio ad alto potere risolutivo (reticolo, lamina del Lummer, gradinata del Michelson) e poi fotometrare la curva d'annerimento ottenuta sulla lastra fotografica con un dispositivo dotato pure di alto potere risolvente (Cap. IV, § 10), analizzare quindi la curva d'annerimento ottenuta per determinarne le componenti.

Fig. 102 *b*) - Transizioni che danno luogo alla struttura della riga H_α dell'idrogeno secondo Goudsmit e Uhlembeck. I livelli a ugual numero quantico interno sono coincidenti.

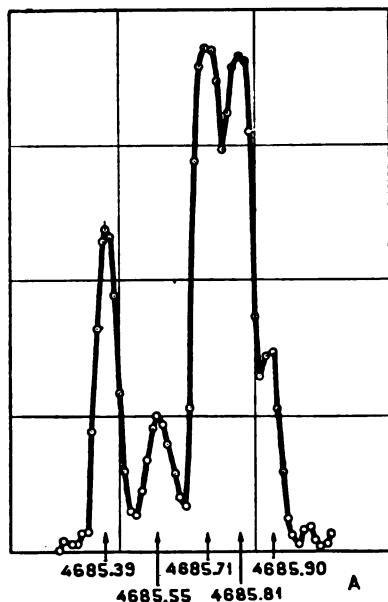



Fig. 103 *a*) - Fotometria della riga 4686 A di HeII secondo F. Paschen (Ann. d. Phys. 50, p. 901, 1916).

In questo modo G. Hansen ha ottenuto per la radiazione H_α dell'idrogeno la curva della fig. 102 *a*). Si vede che essa appare senz'altro doppia; ma una dissimmetria a destra del primo massimo d'intensità si può giustificare con la presenza fra le due radiazioni estreme di una terza riga debole, situata fra le due e assai vicina alla prima. Kent, Taylor e Pearson e altri hanno confermato questa struttura sia per la H_α che per la H_β dell'idrogeno. Le righe della serie di Balmer non sono dunque righe semplici, come era sembrato da principio, ma righe triple.

Questa molteplicità è solo una traccia della molteplicità effettiva delle righe della serie di Balmer che invece dovrebbero esser costituite: di due righe corrispondenti alla serie $2s - mp_i$, tre della serie $2p_i - md_i$ e due delle combinazioni $2p_i - ms$. Fra queste tuttavia prevarranno le più intense (§ 6 di questo capitolo). Se poi alcune di queste coincidono per la piccola separazione dei livelli ad ugual numero quantico interno, le radiazioni si ridurranno alle tre messe in evidenza. Lo schema 102 *b*) dà un'idea di questa possibilità.

Fig. 103 *b*) - Schema delle transizioni comprese nella riga 4686 A di HeII.

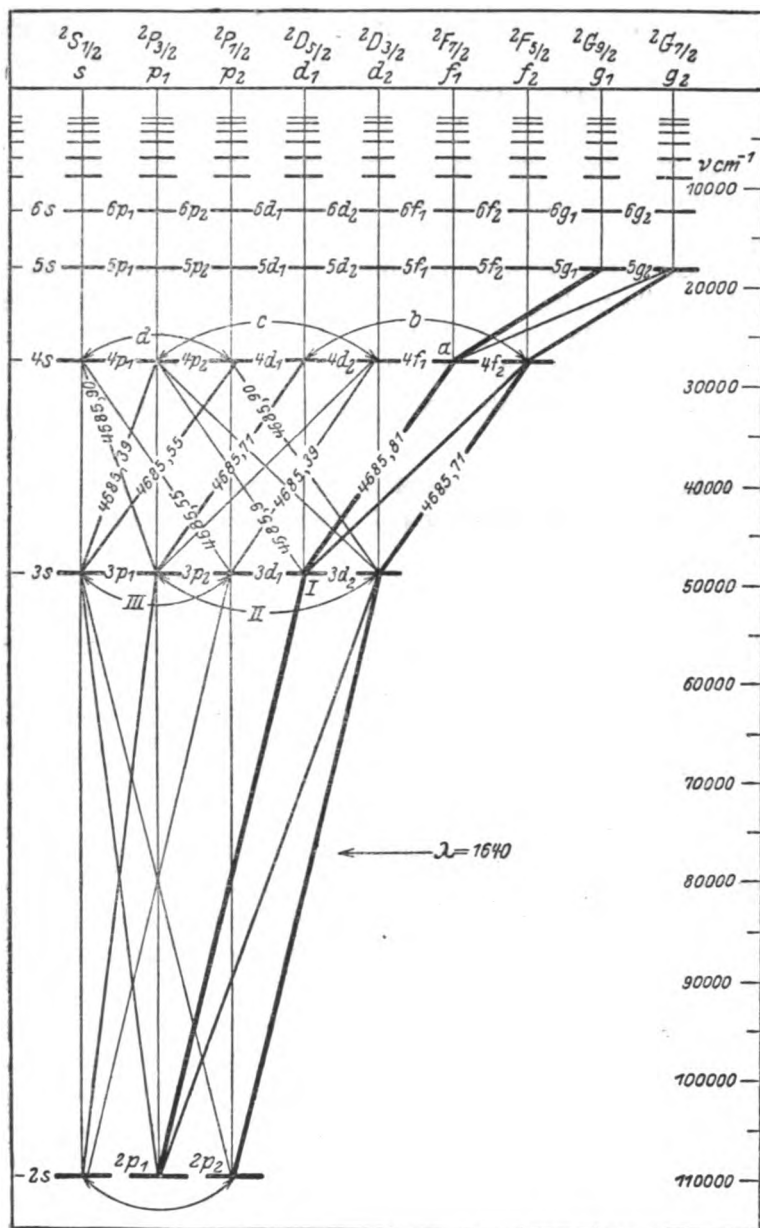



Fig. 104 - Schema dei livelli energetici di He^+ (HeII) con la separazione dei livelli a diverso l e diverso j (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 12).

In modo analogo il Paschen ha dimostrato che la riga 4686 A dell'elio ionizzato, che appartiene alla serie di Fowler $\nu = 4cR_{H_e}\left(\frac{1^2}{2} - \frac{1^2}{n}\right)$, è una riga multipla.

La struttura fina di questa riga è rappresentata nella fig. 103 *a*) in cui si possono contare sei massimi nello spazio di meno di 1 A.

Accanto al diagramma fotometrico è la sua interpretazione in base alla molteplicità dei livelli energetici a ugual numero quantico totale (fig. 103 *b*)).

Lo schema che dà i livelli energetici di HeII (fig. 104) è appunto giustificato dalla fotometria della riga 4686 A.

8. – Le sequenze isoelettroniche dei metalli alcalini e i diagrammi del Moseley pei livelli esterni e penetranti.

Con una scintilla in alto vuoto fra elettrodi metallici puri o medicati con sali, Millikan e Bowen nel 1924 sono riusciti a produrre vapori molto ricchi di atomi ionizzati più di una volta. Come resulta per analogia con gli spettri già considerati degli elementi H, He^{+}, Li^{+2} e Be^{+3} le radiazioni di questi ioni elevati si sviluppano nell'ultravioletto più spinto, dove anche il quarzo e l'aria presentano assorbimento notevole.

L'analisi di questi spettri è stata quindi eseguita con reticolo concavo introdotto in uno spettrografo in cui è possibile praticare un forte abbassamento di pressione (Tav. X, n. 2). Così sono soppresse le parti ottiche e l'aria, che riducono l'intensità delle radiazioni.

In questo modo Millikan e Bowen hanno inaugurato un nuovo ramo della spettroscopia che ha dato resultati di grande interesse in sè stessi e per le loro conseguenze.

Gli elementi a elevata ionizzazione che Millikan e Bowen hanno ottenuto con la loro tecnica d'eccitazione prendono il nome di « stripped atoms », ossia di *atomi spogliati* di buona parte della loro atmosfera elettronica superficiale.

Questi atomi si possono classificare dal numero degli

elettroni rimasti a formare il loro residuo atomico. Tutti quelli che posseggono un ugual numero d'elettroni costituiscono una *sequenza isoelettronica*. Il primo elemento della sequenza è generalmente un atomo neutro. He^{+}, Li^{+2}, Be^{+3} formano la sequenza isoelettronica dell' idrogeno che ha un solo elettrone oltre il nucleo. Così abbiamo le sequenze dei metalli alcalini, che comprendono gli elementi successivi a un metallo alcalino, privati di tanti elettroni esterni quanti ne occorrono perchè l' ione residuo possegga un numero di elettroni identico a quello del metallo alcalino più vicino.

La Tabella XXVII elenca le sequenze isoelettroniche dei metalli alcalini.

TABELLA XXVII – *Sequenze isoelettroniche dei metalli alcalini.*

Li	Be^{+}	B^{+2}	C^{+3}	N^{+4}	O^{+5}	
Na	Mg^{+}	Al^{+2}	Si^{+3}	P^{+4}	S^{+5}	Cl^{+6}
K	Ca^{+}	(Sc^{+2})	(Ti^{+3})	(V^{+4})	(Cr^{+5})	(Mn^{+6})
Rb	Sr^{+}	(Y^{+2})	(Zr^{+3})			
Cs	Ba^{+}	(La^{+2})	(Ce^{+3})	(Pr^{+4})		

La massima parte degli elementi di una di queste sequenze (quelli che non sono fra parentesi) possiede uno spettro ottico che ha la medesima struttura di quello dei metalli alcalini. Essi cioè presentano una serie principale $1s - mp_1$; una I^a serie accessoria $2p_1 - md_1$; una II^a accessoria $2p_1 - ms$; una serie tipo Bergmann $3d_1 - mf_1$ ed eventualmente le combinazioni normali e le proibite che si manifestano presso i metalli alcalini.

Presso questi ioni i livelli energetici **s**, **p**, **d**, **f** sono disposti come presso i metalli alcalini.

Presentiamo pel confronto coi diagrammi dei livelli di Na e Cs, lo schema dei livelli energetici di Al^{+2} (fi-

gura 105), con l'indicazione delle principali radiazioni del suo spettro.

Si vede che il potenziale di ionizzazione è di 28,3 volt, mentre quello di risonanza è 6,6 volt. I valori elevati dei due potenziali critici fanno prevedere che non solo sono separati i livelli $2p_i$, come presso Na, ma lo sono anche i livelli superiori $3d_i$, $3p_i$, $4d_i$, $4f_i$. Presso Al^{+2} compaiono inoltre anche livelli elevatissimi come i 5g e 6f. Le radiazioni che connettono i livelli più elevati cadono nella regione visibile, le altre sono nell'ultravioletto.

Gli spettri di questi ioni danno un' immagine più completa della distribuzione dei livelli esterni presso un metallo alcalino.

Gli ioni di una sequenza di metallo alcalino non hanno dunque solo numero di elettroni eguale a quello dei metalli alcalini, ma hanno pure configurazione elettronica identica. Essi si possono cioè rappresentare con lo schema

residuo atomico tipo gas nobile + un elettrone ottico.

La carica centrale, sotto la cui azione si trova, durante le sue evoluzioni nell'atomo, l'elettrone ottico, cresce di una unità nel passare da un elemento al successivo della sequenza. Questo si rifletterà naturalmente sul valore che assumono i livelli omologhi di elementi successivi.

A questo proposito per fissare le idee limitiamoci al caso della sequenza isoelettronica del litio. Portiamo il rapporto $\sqrt{\frac{\nu'}{R}}$ dei livelli di ognuno degli elementi della sequenza sopra l'asse delle ordinate di un sistema di coordinate cartesiane ortogonali e sull'altro asse portiamo invece i loro numeri atomici Z. Otteniamo una curva $\left(Z, \sqrt{\frac{\nu'}{R}}\right)$ sensibilmente rettilinea per ogni tipo di livello (fig. 106).

Le linee $\left(Z, \sqrt{\frac{\nu'}{R}}\right)$ scorrono parallele alle rette, che hanno per coefficiente angolare $\frac{1}{n}$, ove $n \geqq 2$, e che passano per $Z = 2$ (punteggiate nella fig. 106).

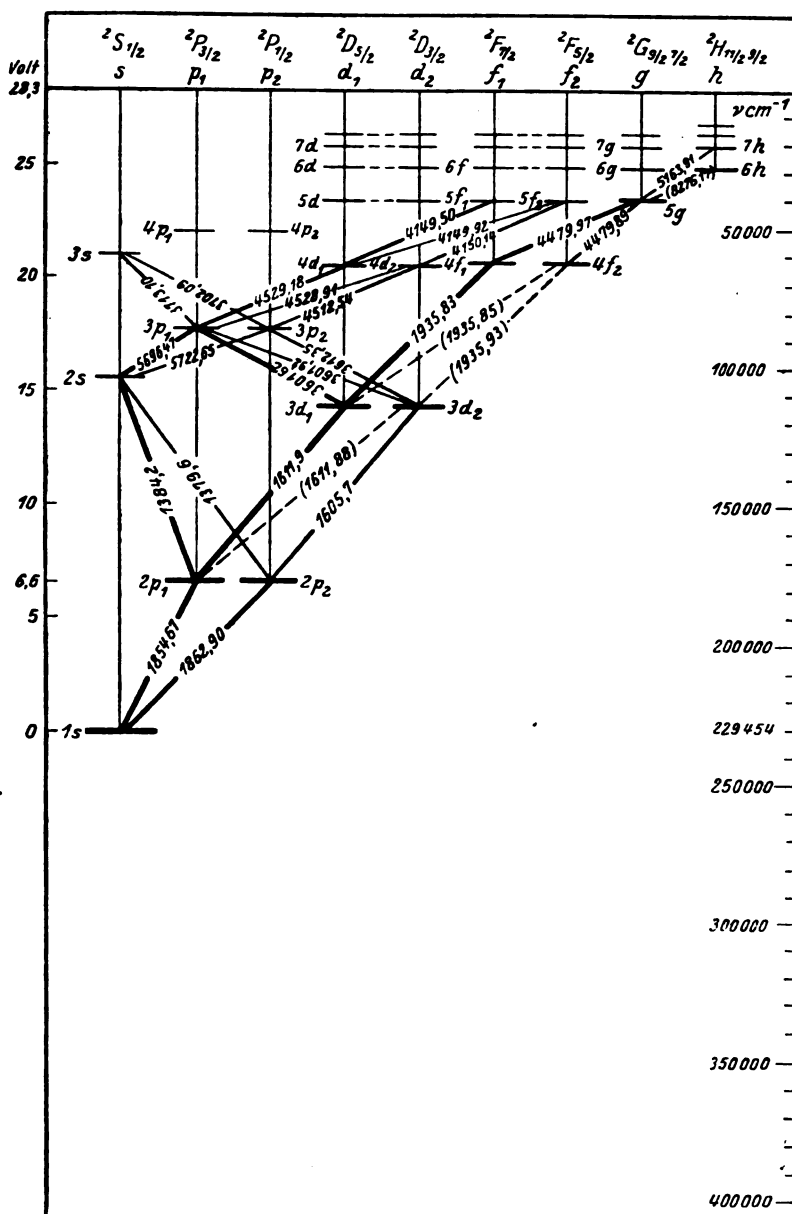



Fig. 105 - Schema dei livelli energetici di Al III (Al^{+2}) (Gotrian, Graphisch Darstellung, Bd II, p. 23).

Quest'ultime rette sono rappresentabili con la relazione

$$\sqrt{\frac{\nu'}{R}} = \frac{Z-2}{n}, \tag{11}$$

ossia

$$h\nu = \frac{hRc}{n^2}(Z-2)^2. \tag{11'}$$

Se chiamiamo σ il punto in cui le rette dei livelli effettivi degli atomi della sequenza isoelettronica del litio tagliano l'asse delle Z potremo scrivere

$$\sqrt{\frac{\nu'}{R}} = \frac{Z-\sigma}{n}, \tag{12}$$

Da cui ricaviamo

$$h\nu = \frac{hRc}{n^2}(Z-\sigma)^2 \tag{12'}$$

Confrontiamo queste relazioni con le (17) e (18) del Cap. IV, § 5 o con le (16), (16') del Cap. V, § 13, che valgono per i livelli interni dell'atomo. Se identifichiamo n col numero quantico totale dell'elettrone ottico e σ col numero di schermo, otteniamo il resultato importante: *i livelli energetici ottici di una sequenza isoelettronica seguono la legge del Moseley* e quindi *l'energia di ogni livello cresce in prima approssimazione come il quadrato del numero atomico diminuito del numero di schermo* ed *è inversamente proporzionale al quadrato del numero quantico totale.*

Il primo numero quantico totale che compare nella sequenza isoelettronica del litio, non coincide col numero intero delle serie empiriche, ma è eguale a 2. L'elettrone ottico del litio appartiene dunque, come avevamo supposto, alla schiera L. La stessa cosa può dirsi del terzo elettrone degli atomi successivi che hanno la medesima configurazione del litio, quando sono opportunamente ionizzati.

Per questa ragione nello schema della fig. 106 l'indicazione del livello energeticamente più alto è 2s invece che 1s, come resulterebbe dalla formula empirica di serie. Questo spostamento di un'unità fra i numeri quantici totali e

i numeri interi delle formule empiriche della sequenza del litio si ripete presso gli altri livelli.

Il numero di schermo che compare nelle (12), (12′) è naturalmente un numero di schermo interno in quanto riguarda livelli ottici. Esso dovrebbe quindi avere il valore 2 nella sequenza isoelettronica del litio, perchè due sono qui gli elettroni che schermeggiano le cariche nucleari residue. Invece, pur conservandosi prossimo al valore 2, σ varia per livelli a diverso numero quantico azimutale della stessa schiera (egual numero quantico totale). Esso ha valore diverso anche per schiere diverse e precisamente osserviamo che per la schiera per cui è $n = 3$, σ è più prossimo al valore teorico 2 di quello che non lo sia per la schiera $n = 2$. Osserviamo inoltre che a parità di numero quantico totale i livelli **d** ed **f** hanno valore di σ più prossimo al teorico di quello che non l'abbiano i livelli **s** e **p**.

Fig. 106 - Diagramma del Moseley per la sequenza del litio (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 139).

Il valore $\sigma = 2$ corrisponde allo schermeggiamento completo di due delle cariche nucleari per parte dei due elettroni che stanno sul livello K del litio e degli atomi della sua sequenza isoelettronica. L'essere σ inferiore a 2 unità significa che gli elettroni del residuo atomico non sono completamente efficaci in quest'azione di schermo.

Poichè questo ha luogo più fortemente pei livelli a numero quantico totale meno elevato, che sono più prossimi al nucleo, si può supporre che in essi l'elettrone ottico non si conservi a distanza costante dalla superficie del residuo atomico, ma, durante parte delle sue evoluzioni, penetri al di sotto della regione occupata dai due elettroni K.

I livelli per cui σ è inferiore a 2 unità nel caso della

sequenza isoelettronica del litio, si dicono *livelli penetranti*; gli altri, per cui questa penetrazione non ha luogo, prendono il nome di *livelli idrogenoidi*. Presso l' idrogeno e la sua sequenza il fenomeno della penetrazione non può infatti aver luogo.

Nella fig. 107 è il diagramma del Moseley pei livelli della sequenza isoelettronica del sodio. Anche qui notiamo

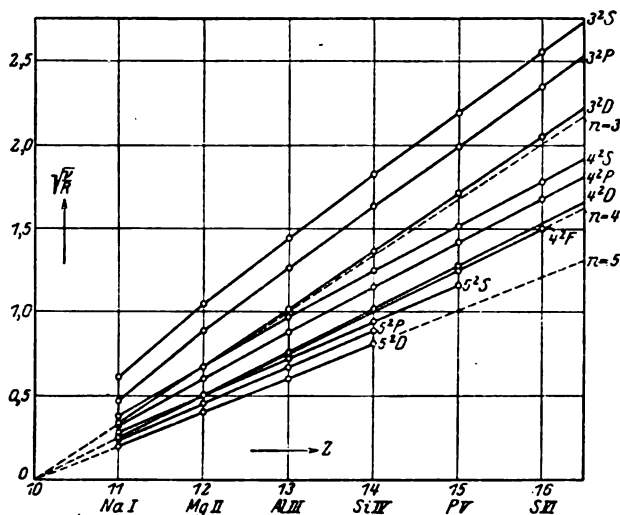



Fig. 107 - Diagramma del Moseley per la sequenza del sodio (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 141).

i fatti messi in evidenza presso quella del primo dei metalli alcalini. Le linee $\left(Z, \sqrt{\frac{\nu'}{R}}\right)$ sono prossimamente rettilinee e parallele alla retta, che ha per coefficiente angolare $\frac{1}{n}$ $(n \geqslant 3)$ e per ascissa $(Z - 10)$.

Le singole rette corrispondenti a livelli a diverso numero quantico azimutale sono tuttavia spostate l'una rispetto all'altra a causa della variazione del numero di schermo. Secondo l' interpretazione data di questa variazione resulta che i livelli **s** e **p** coi numeri quantici totali 3, 4, 5 sono penetranti, mentre i livelli 3**d** e 4**d** sono prossimamente e i 4**f**, 5**d** esattamente idrogenoidi.

Le configurazioni elettroniche date pel sodio e per gli altri metalli alcalini nella Tabella XXIII sono confermate alla stessa maniera che pel litio.

9. – La separazione dei livelli e la misura della loro penetrazione. Il numero quantico totale effettivo.

La distanza fra i livelli a egual numero quantico totale e diverso numero quantico azimutale può ricavarsi dalla relazione

$$\sqrt{\frac{\nu'_1}{R}} - \sqrt{\frac{\nu'_2}{R}} = \frac{1}{n}(\sigma_2 - \sigma_1) \qquad (13)$$

quando si conoscano i numeri di schermo σ_1 e σ_2 dei due livelli.

Per quanto i diagrammi 106 e 107 per le sequenze isoelettroniche di Li e Na non lo mettano in evidenza, sappiamo che i livelli **p, d, f** ecc. sono doppi presso i metalli alcalini e le loro sequenze. Ora Millikan e Bowen hanno dimostrato che la separazione fra due livelli a numero quantico totale n, azimutale l è, presso le sequenze che andiamo studiando, fornita dalla relazione

$$\Delta \nu' = \frac{\alpha^2 R (Z - \sigma)^4}{n^3 l (l + 1)} \text{ cm}^{-1}, \qquad (14)$$

ove $\alpha^2 = 5{,}38 \times 10^{-5}$ (correzione relativistica del Sommerfeld) e σ è il numero di schermo comune ai due livelli.

Questa relazione è molto utile per lo studio dei numeri di schermo e quindi del carattere dei livelli esterni all'atomo.

La Tabella XXVIII riporta il valore osservato della separazione fra i livelli $2\,\mathbf{p}_{1/2}$, $2\,\mathbf{p}_{3/2}$ della seguenza isoelettronica del litio e il valore di $(Z - \sigma)$ e σ calcolato mediante la (14).

Si vede che σ è sempre prossimo a 2; tuttavia esso decresce col crescere del numero atomico. Con l'aumentare della carica nucleare libera, l'atomo subisce certamente una contrazione e tutte le sue schiere elettroniche interne ed esterne si avvicinano al nucleo. Ora se questo avviene in misura maggiore per l'elettrone ottico, che per quelli del

residuo atomico, l'elettrone ottico si troverà sotto l'azione di una carica nucleare sempre più forte man mano che aumenta il numero atomico.

TABELLA XXVIII

Z	Atomo	$\Delta\nu'$	$Z-\sigma$	σ
		cm^{-1}		
3	Li	0,338	0,981	2,019
4	Be^{+}	6,61	2,063	1,937
5	B^{+2}	34,4	3,116	1,884
6	C^{+3}	107,4	4,142	1,858
7	N^{+4}	259,1	5,162	1,838
8	O^{+5}	533,8	6,184	1,816

La Tabella XXIX riproduce la separazione fra livelli elevati della sequenza del sodio.

TABELLA XXIX.

Z	Atomo	Livelli	$\Delta\nu'$	$Z-\sigma$	σ
			cm^{-1}		
12	Mg^{+}	$3d_{3/2}-3d_{5/2}$	0,99	2,29	9,71
13	Al^{+2}	$3d_{3/2}-3d_{5/2}$	2,28	2,82	10,18
13	Al^{+2}	$4d_{3/2}-4d_{5/2}$	1.28	3,03	9,97
13	Al^{+2}	$4f_{5/2}-4f_{7/2}$	0,38	2,66	10,34
14	Si^{+3}	$4f_{5/2}-4f_{7/2}$	1,26	3,59	10,41

In questo caso il numero di schermo è prossimo a 10 conformemente al numero di elettroni che si trovano nel residuo atomico del sodio oltre l'elettrone ottico.

Esaminiamo ora la separazione dei livelli del doppietto $3p_i$ della sequenza del sodio (Tabella XXX).

Anche qui il numero di schermo decresce col crescere di Z, esso però fin dall'inizio della sequenza si scosta molto dal valore di 10 unità che si trova presso i livelli più elevati della Tabella XXIX. Abbiamo già notato infatti che i livelli $3p_i$ della sequenza del sodio sono penetranti.

La differenza fra lo schermo teorico e quello reale $(10 - \sigma)$ per queste orbite è da due a quattro unità. Poichè gli elementi di questa sequenza posseggono dopo i due elettroni K altri 8 elettroni distribuiti sui livelli L, noi dobbiamo pensare che l'elettrone ottico che è salito su un livello **p** penetri molto addentro nella schiera degli elettroni L, senza però mai superare la schiera K.

TABELLA XXX.

Z	Atomo	$\Delta \nu'$	$Z - \sigma$	σ
		cm^{-1}		
11	Na	17,18	3,550	7,450
12	Mg^{+}	91,55	5,394	6,606
13	Al^{+2}	234,00	6,820	6,180
14	Si^{+3}	461,84	8,084	5,916
15	P^{+1}	794,82	9,259	5,741
16	S^{+5}	1276,10	10,404	5,596
17	Cl^{+6}	1889,5	11,496	5,504

Oltre che dai diagrammi del Moseley della regione ottica messi in evidenza da Millikan e Bowen e dalla misura di $\Delta \nu'$ fra livelli a ugual numero quantico azimutale, si ha un indice della penetrazione delle orbite dal valore che assume nelle serie il denominatore della frazione $\frac{c R h}{(m + a)^2}$, che rappresenta uno dei livelli atomici di un metallo alcalino.

Se il livello fosse idrogenoide il denominatore della frazione precedente sarebbe un numero intero corrispondente al numero quantico totale del livello normale o eccitato che l'elettrone ottico occupa. Infatti in tal caso è $(Z - \sigma) = 1$ e la relazione (12') si riduce appunto alla $\frac{c R h}{n^2}$. Così presso il litio, dove il livello a numero quantico totale 1 è già occupato, si avrà $n = 2, 3, 4,$ ecc. Presso il sodio e la sua sequenza, dove anche il livello L è già occupato da elettroni,

si avrà $n = 3, 4, 5$, ecc. Invece per i denominatori delle frazioni che rappresentano i livelli **s** e **p** dei metalli alcalini troviamo i valori $(\mathrm{m} + \mathbf{a}) = \mathrm{n}^*$ elencati nella Tabella XXXI

TABELLA XXXI

H	Li		Na		K		Rb		Cs		
n	n	n^*	n	n^*	n	n^*	n	n^*	n	n^*	
1	2	1,59	3	1,63	4	1,77	5	1,80	6	1,87	livello **s**
2	2	1,96	3	2,12	4	2,23	5	2,27	6	2,35	livello **p**

La $\frac{c R h}{(\mathrm{m} + \mathbf{a})^2}$ si potrà allora scrivere nella forma $\frac{c R h}{n^{*2}}$ ove il denominatore, n^*, prende il nome di *numero quantico totale effettivo*. Quando la differenza $n - n^*$, detta *correzione del Rydberg*, è molto piccola (dell'ordine del centesimo), allora il livello non è penetrante, ma sente solo l' influsso della polarizzazione del residuo atomico sotto l'azione del campo elettrico creato dall'elettrone ottico. Ma quando ha valore notevole (e, come vediamo dalla Tab. XXXI, le variazioni possono anche superare il 100%), allora siamo di fronte a un livello penetrante.

Col definire il numero quantico totale effettivo non vogliamo indicare che la penetrazione dei livelli nel residuo atomico dipenda dal numero quantico totale del livello stesso. N. Bohr ha dimostrato in maniera generale che la penetrazione dei livelli dipende solo dal numero quantico azimutale. Noi possiamo convincerci di questo in maniera indiretta: 1°) nella relazione $\frac{h R c}{(\mathrm{m} + \mathbf{a})^2}$ il denominatore si scosta dal valore intero a causa della correzione **a**, che ha appunto servito a introdurre i numeri quantici azimutali; 2°) dai diagrammi del Moseley per le sequenze isoelettroniche dei metalli alcalini vediamo che i livelli **s** e **p**, qualunque sia il loro numero quantico totale, si allontanano dal valore del livello idrogenoide, mentre i livelli **d** e **f** si allontanano assai poco dal valore del livello idrogenoide anche per bassi numeri quantici totali.

Per la separazione dei livelli penetranti a ugual numero quantico azimutale A. Landè ha escogitato l'espressione

$$\Delta \nu' = \frac{\alpha^2 R Z_e^2 Z_i^2}{n^{*3} l (l+1)} \text{ cm}^{-1}, \tag{15}$$

ove Z_e è la carica nucleare media che l'elettrone ottico risente quando è all'esterno del residuo atomico, mentre Z_i è quella a cui in media esso è assoggettato quando si trova all' interno del residuo stesso.

Ponendo $Z_e = 1, 2, 3$, ecc., $l = 1$ e per n^* i valori che si hanno per le orbite 3p della sequenza del sodio, dai valori sperimentali di $\Delta \nu'$ si deducono per Z_i i numeri della Tabella XXXII e quindi pel numero di schermo $Z - Z_i$ valori che stanno fra 3,41 (Na) e 1,80 (S^{+5}).

TABELLA XXXII.

	Na	Mg^+	Al^{+2}	Si^{+3}	P^{+4}	S^{+5}
n^*	2,12	2,27	2,38	2,46	2,51	2,56
$\Delta \nu$ cm^{-1}	17,18	91,55	234,00	461,84	794,82	1276,10
Z_i	7,59	9,56	10,90	12,10	13,15	14,20
$Z - Z_i$	3,41	2,44	2,10	1,90	1,85	1,80

Le cariche negative che schermeggiano il nucleo sono quindi più di tre nel caso del sodio e circa due per gli altri atomi della sequenza. Presso il sodio la penetrazione è meno completa che presso gli altri ioni; infatti il residuo atomico del sodio è certo meno contratto di quello degli ioni della sua sequenza.

10. – L'energia dei livelli esterni dell'atomo a un solo elettrone ottico.

I resultati delle ricerche di Millikan e Bowen permettono di scrivere l'espressione di prima approssimazione dell'energia di un livello ottico a numero quantico totale n apparte-

nente a un atomo a numero atomico Z. Infatti dalla (12′) abbiamo

$$E = \frac{c R h}{n^2} (Z - \sigma')^2. \tag{16}$$

Questa relazione tuttavia non rende conto della separazione dei livelli a ugual numero quantico totale in livelli a diverso numero quantico azimutale e a loro volta di questi in sottolivelli a diverso numero quantico interno.

Dagli stessi schemi del Moseley vediamo che in generale i livelli a diverso numero quantico azimutale di una stessa schiera sono paralleli fra loro. Una variazione del numero di schermo σ' della (16), come indica la (13), permette quindi di passare dall'uno all'altro in prima approssimazione.

Per render conto della separazione dei livelli a ugual numero quantico azimutale e diverso numero quantico interno si può arguire che la (16) dovrà essere sostituita da una relazione più generale

$$E = \frac{c R h}{n^2} (Z - \sigma')^2 + \frac{\alpha^2 R c h}{n^3} (Z - \sigma)^4 f(n l j), \tag{17}$$

ove $f(n l j)$ è una funzione che l'empirismo non fornisce. La meccanica quantica dà per questa funzione la forma

$$f(n l i) = \frac{3}{4 n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} + \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2 l (l+1) \left(l + \frac{1}{2}\right)}. \tag{18}$$

I primi due termini derivano da considerazioni relativistiche; l'ultimo ha un significato particolare di cui ci occuperemo più avanti (Cap. IX, § 3). Nel caso delle sequenze fin qui considerate è $s = \frac{1}{2}$.

Il valore di σ che compare nei due termini della (17) non è identico in generale. Infatti $(Z - \sigma')^2$ e $(Z - \sigma)^4$ sono valori medi della carica nucleare efficace eseguiti una volta su un termine quadratico e l'altra sopra una quarta potenza.

Per la stessa ragione Z_i della formula del Landè per la

separazione dei doppietti di livelli penetranti, (15), è diverso dallo $(Z - \sigma)$ che compare nella relazione (14).

Si può facilmente verificare che la relazione (17) conduce precisamente alla formula di separazione (14) dei livelli a uguale numero quantico azimutale. Infatti

$$\Delta \nu' = \frac{\Delta E}{c\,h} = \frac{\alpha^2 R\,(Z-\sigma)^4}{n^3} \Delta f\,(n\,l\,j).$$

Ora

$$\Delta f\,(n\,l\,j) = \frac{\Delta\,[j\,(j+1)]}{2\,l\,(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}.$$

Ma $j = l \pm \frac{1}{2}$, quindi

$$\Delta[j\,(j+1)] = \left(l+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{3}{2}\right) - \left(l-\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right) = 2\left(l+\frac{1}{2}\right)$$

e

$$\Delta f\,(n\,l\,j) = \frac{1}{l\,(l+1)},$$

da cui per sostituzione nella prima resulta direttamente la (14).

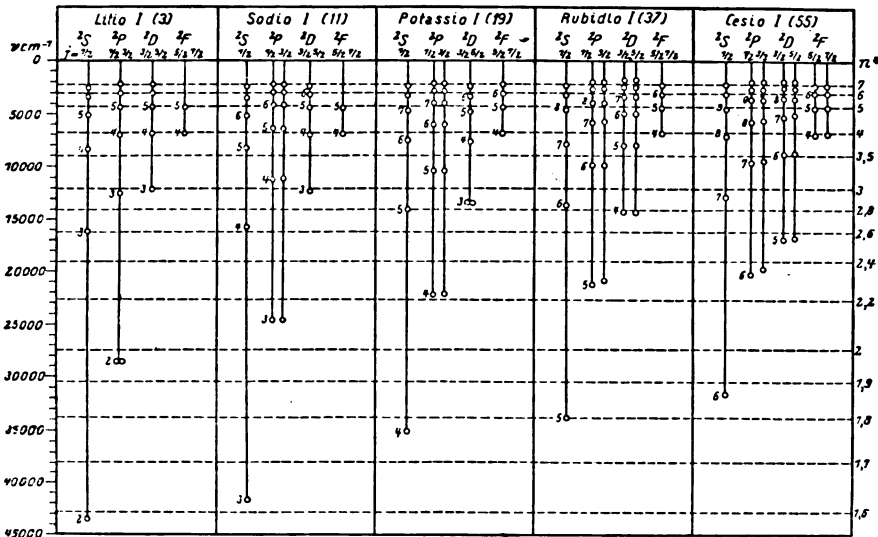



Fig. 108 - Schema dei livelli dei metalli alcalini secondo il Gotrian (Graphische Darstellung, Bd II, p. 128).

Un diagramma suggerito da **W.** Gotrian può essere utile per scrivere immediatamente l'espressione empirica $\frac{R h c}{n^{*2}}$ di un livello energetico di metallo alcalino (fig. 108).

Su una riga orizzontale si allineano i simboli dei livelli, e in corrispondenza si tracciano verticali sulle quali si segnano i valori sperimentali dei livelli stessi. Sul lato sinistro dello schema sono scritti i valori di $\nu' = \frac{R}{n^{*2}}$ e sul destro i valori di n^*. Punteggiate orizzontali servono a trovare la corrispondenza fra il livello sperimentale e il valore di n^* che gli deve essere attribuito per la sua rappresentazione mediante la relazione $\frac{R h c}{n^{*2}}$.

Generalmente accanto al segno del livello si scrive anche il numero quantico totale desunto dalla configurazione elettronica. Se questo coincide con n^* allora il livello è idrogenoide, altrimenti esso è penetrante.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Vedere la bibliografia del Cap. V.

A. SOMMERFELD: *Atombau und Spektrallinien.* Braunschweig, 1924.

F. PASCHEN, R. GÖTZE: *Seriengesetze der Linienspektra.* Berlin, 1922.

W. GOTRIAN: *Graphische Darstellung der Spektren von Atomen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen.* Berlin, 1928.

G. JOOS: *Ergebnisse und Anwendungen der Spektroskopie,* «Wien-Harms., Handb. d. Experimentalphysik», Bd. XXII, p. 193, Leipzig, 1929.

W. GOTRIAN: *Gesetzmässigkeiten in den Serienspektren,* «Hand. d. Astrophysik», Bd. III, Zweite Hälfte. T. 3, p. 475, Berlin, 1930.

L. PAULING e S. GOUDSMIT: *Structure of Line Spectra.* London, 1930.

Capitolo VII

CONFRONTO FRA I LIVELLI INTERNI DEGLI ATOMI PESANTI E GLI ESTERNI DEGLI ATOMI A UN SOLO ELETTRONE OTTICO
IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

1. – La classificazione per numeri quantici dei livelli interni dell'atomo.

Un atomo che si trova all' inizio della tavola periodica differisce da uno che si trova verso la fine in quanto ha un peso atomico inferiore, ma sopratutto perchè possiede un minor numero di elettroni intorno al nucleo o, in altre parole, possiede un sistema di livelli energetici « formati » meno sviluppato.

A prescindere infatti dalle cariche elettriche che contiene il nucleo, la differenza che passa ad esempio fra l'atomo di uranio normale e quello d' idrogeno è che nell' atomo di uranio le note schiere di livelli energetici esistono stabilmente perchè sono sempre occupate da elettroni; mentre nell'atomo d' idrogeno di tali livelli ne esiste uno solo, il primo; gli altri si possono raggiungere solo in seguito ad eccitazione. In altre parole esiste un' assoluta continuità fra i livelli energetici interni a quelli ottici degli elet-

troni atomici, e i livelli ottici degli elettroni presso elementi meno complessi non sono altro che i livelli interni degli elementi più complessi. Abbiamo detto livelli ottici *degli elettroni* e non *dell' atomo*, perchè questo in generale avrà livelli energetici che dipendono dalla diversa configurazione che possono assumere gli elettroni ottici. Solo presso gli elementi a un solo elettrone ottico, livello elettronico e livello atomico coincidono (Cap. IX, § 5).

Ricordiamo che, confrontando l'espressione numerica di prima approssimazione dei livelli K, L, M, ecc. con quella dei livelli ottici degli atomi della sequenza dell' idrogeno, siamo pervenuti a una classificazione per numeri quantici totali dei livelli interni dell'atomo (Cap. V, § 13). Ora che sappiamo che i livelli dell' idrogeno e degli ioni ad esso simili sono multipli come i livelli ottici dei metalli alcalini, riprendiamo il confronto fra i livelli interni degli atomi pesanti e quelli esterni degli atomi delle sequenze dell' idrogeno e dei metalli alcalini.

Condurremo questo confronto sulla base dell'analogia di struttura fra gli spettri ad alta frequenza e quelli degli atomi a un solo elettrone ottico e vedremo che in questo modo potremo completare la classificazione per numeri quantici azimutali e interni anche dei livelli energetici interni dell'atomo.

Le serie di righe emesse da idrogeno e metalli alcalini possono scriversi in generale come segue:

$$\begin{array}{ll} \text{Serie principale} & n\mathrm{s} - m\mathrm{p}_i \,, \\ \text{I Serie accessoria} & m\mathrm{p}_i - k\mathrm{d}_i \,, \\ \text{II Serie accessoria} & m\mathrm{p}_i - n'\mathrm{s} \,, \\ \text{Serie di Bergmann} & k\mathrm{d}_i - k'\mathrm{f}_i \,, \end{array} \qquad (1)$$

ove intendiamo che n, m, k, ecc. non rappresentino il numero intero della formula empirica, ma il numero quantico totale. Quindi l'espressione $n\mathrm{s}$ per es. non significa un certo numero d'onde ottenibile ponendo al denominatore della nota frazione $\frac{\mathrm{R}}{(\mathrm{n}+\mathrm{s})^2}$ il numero n, ma dice solo che l'elettrone ottico sta sul livello s

della schiera n. Quindi $ns - mp_1$ e le relazioni analoghe indicano le transizioni elettroniche che generano le radiazioni delle singole serie e non la loro frequenza.

Per la sequenza dell' idrogeno sarà $n = 1$, per quella del litio $n = 2$, per quella del sodio $n = 3$ e per le sequenze di potassio, rubidio, cesio $n = 4, 5, 6$ rispettivamente.

Questa generalizzazione delle espressioni che rappresentano le serie è necessaria, perchè il confronto fra le combinazioni dei livelli ottici e di quelli dei raggi X può avvenire solo relativamente al loro carattere e non al valore numerico, che è enormemente diverso nei due casi.

Come indica la fig. 109 accanto allo schema dei livelli interni, per es. del platino, poniamo lo schema di quelli di un atomo simile a quello dell' idrogeno, che generano le transizioni $1s - m\,p_1$, stabilendo che il livello K sia all'altezza del livello 1s e i livelli p_1 all'altezza del 2° e del 3° livello di ogni schiera.

Si vede che in questo modo i doppietti della serie ad alta frequenza, K, corrispondono ai doppietti della serie principale dell' idrogeno.

Fig. 109 - La serie K dei raggi X è paragonabile alla serie principale di un atomo della sequenza dell'idrogeno.

La serie L (fig. 110) opportunamente ordinata è invece costituita:

1°) di una serie di doppietti che connettono 2° e 3° livello di ogni schiera a numero quantico totale superiore a 2 col primo livello della schiera L;

2°) di una serie di doppietti che collegano 2° e 3° livello a numero quantico 2 col primo delle schiere superiori;

3°) di una serie di tripletti che connettono 2° e 3° livello L a 4° e 5° delle schiere superiori.

Il primo gruppo può paragonarsi alla serie, $2s - m\,p_i$ del litio, mentre le altre due serie alle II e I accessoria, $2\,p_i - n's$, $2\,p_i - k\,d_i$, dello stesso elemento.

La serie M (fig. 111) ha tre gruppi di radiazioni costituiti come i precedenti, ma, a causa del numero quantico totale del livello iniziale, paragonabili alla serie principale

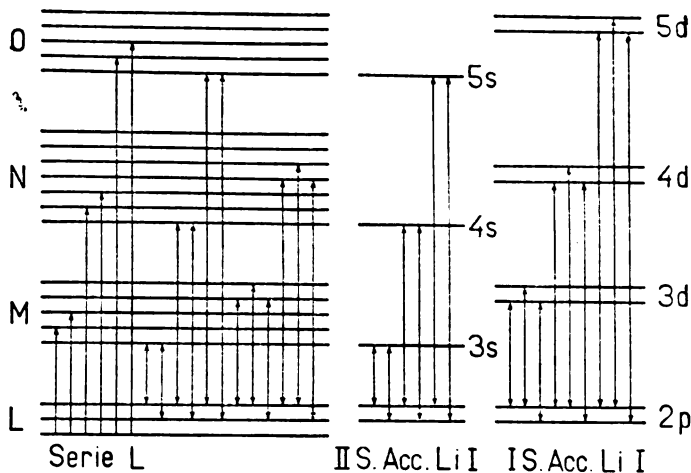



Fig. 110 - La serie L dei raggi X contiene gli elementi della serie principale (omessa nella figura) e delle due serie accessorie del litio.

e alle due accessorie del sodio. Troviamo però ancora un gruppo di tripletti che connettono 4° e 5° livello a numero quantico totale eguale a 3 con 6° e 7° a numero quantico totale eguale a 4. Esso è paragonabile ai multipletti della serie di Bergmann sia del litio che del sodio e del potassio.

Scriviamo accanto ai livelli delle schiere K, L, M, N, ecc. i numeri quantici azimutali e interni dei termini delle serie dell' idrogeno del litio e del sodio a cui corrispondono secondo gli schemi delle figure 109, 110, 111.

Dopo aver imposto l'indicazione $2p_{1/2}$ e $2\,p_{3/2}$ ai livelli L_{II}, L_{III} e M_{II}, M_{III} in seguito al confronto con la serie $1s - m p_i$ dell'idrogeno, vediamo che la stessa notazione è

richiesta dal confronto con le serie accessorie del litio, e così via. Nei successivi confronti le notazioni non si contraddicono, ma si coordinano.

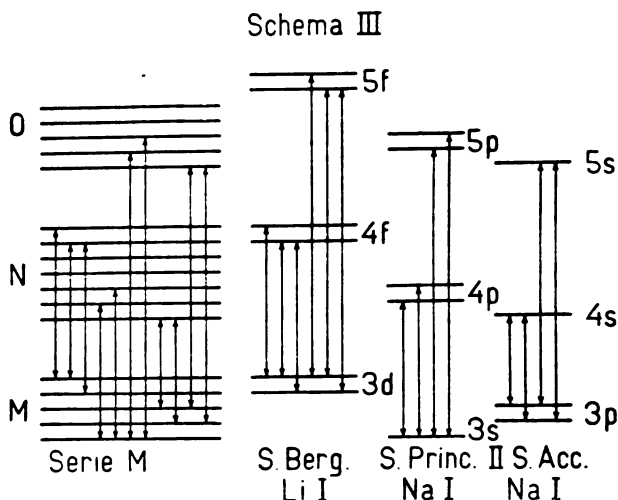



Fig. 111 - La serie **M** dei raggi **X** oltre gli elementi paragonabili a quelli della serie principale e delle due accessorie del sodio contiene quelli simili alla serie di Bergmann del litio.

Abbiamo così una classificazione completa per numeri quantici (fig. 112) dei livelli interni all'atomo, la quale giustifica la presenza di certe combinazioni di livelli e l'assenza di altre, pur che venga ammessa valida nell'interno dell'atomo la legge di selezione dei numeri quantici azimutali e quella dei numeri quantici interni, che abbiamo ricavato empiricamente nella regione dei livelli ottici:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1.$$

Fig. 112 - Classificazione per numeri quantici dei livelli interni dell'atomo.

Il livello K e i primi livelli L, M, N sono cioè livelli del tipo s coi numeri quantici totali 1, 2, 3,

4 ecc.; il numero quantico azimutale $l = 0$ e il numero quantico interno $\frac{1}{2}$.

I due livelli successivi sono livelli del tipo **p** per tutti i numeri quantici totali, cioè hanno a comune il numero quantico azimutale, che è $l = 1$, mentre si distinguono per il numero quantico interno, che è $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ rispettivamente. A incominciare dai livelli M, sopra i livelli del tipo **p**, si hanno i livelli del tipo **d** col numero quantico azimutale $l = 2$ e i numeri quantici interni $\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$. Sopra il livello **d** del gruppo N segue una coppia di livelli del tipo **f** a numeri $l = 3$ e $j = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$.

La classificazione dei livelli superiori continua nel modo indicato; cioè il gruppo di livelli O comincia con un livello 5**s** semplice a cui succede un livello 5**p** doppio, uno 5**d** doppio. Presso l'uranio, che è l'elemento più complesso e in cui i livelli energetici hanno il massimo sviluppo, il gruppo di livelli O è composto di livelli **s**, **p**, **d**, il gruppo P pure di livelli **s**, **p**, **d** mentre il gruppo Q è appena cominciato e contiene solo un livello **s**.

Le serie ad alta frequenza sono dunque rappresentabili con relazioni della forma delle (1). Salvo la serie K, che è relativamente semplice, avendo il carattere di una serie principale, le serie superiori L, M, N, sono sempre più complesse, perchè contengono in sè elementi di tre e più serie dei metalli alcalini.

A differenza però che presso le serie ottiche, le serie ad alta frequenza non contengono un numero infinito di termini, perchè i loro livelli si arrestano alla superficie dell'atomo.

Una rappresentazione dei livelli energetici interni all'atomo analoga a quella usata per i livelli esterni dei metalli alcalini si ottiene semplicemente capovolgendo il noto schema di questi. La fig. 113 riproduce lo schema dei livelli del tungsteno con alcune delle transizioni energetiche che danno luogo a radiazione.

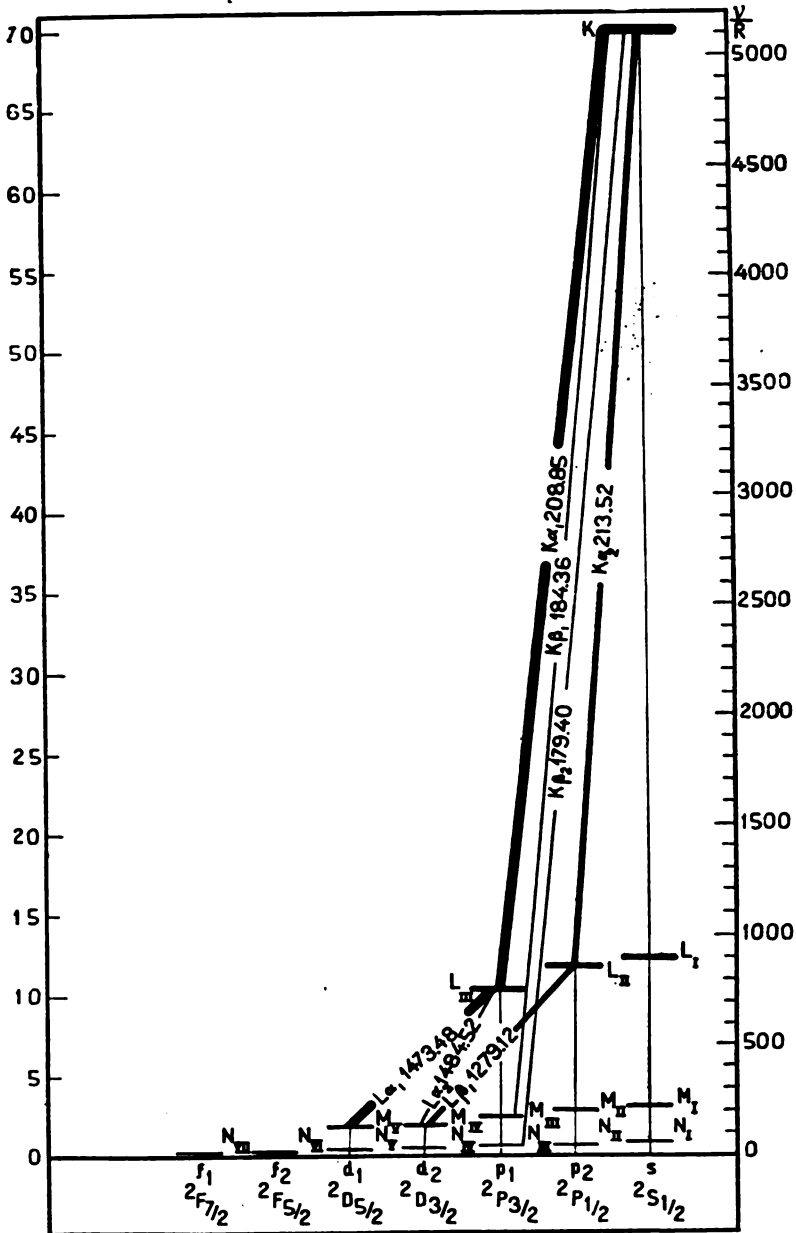



Fig. 113 - Schema dei livelli energetici del tungsteno con la classificazione per numeri quantici n, l, j e con la notazione dei livelli secondo il Russell. Le lunghezze d'onda delle radiazioni segnate sono in 10^{-11} cm. (U. X) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 134).

2. – La formula per l'energia dei livelli interni dell'atomo.

La classificazione dei livelli interni dell'atomo eseguita sulla base della struttura degli spettri d'emissione ad alta frequenza non ha valore puramente qualitativo e formalistico.

All'atto dell'emissione delle serie X l'atomo è ionizzato in uno dei suoi livelli interni, cioè una delle sue schiere elettroniche è privata di uno degli elettroni che la compongono.

Ora vedremo nel Cap. IX (§ 13) essere ormai legge spettroscopica ben fondata su basi sperimentali e teoriche che *un atomo a un solo elettrone ottico possiede il medesimo sistema di livelli di un atomo la cui schiera elettronica esterna manca di un solo elettrone.*

Finchè le schiere elettroniche sono al completo noi non possiamo a rigore precisar nulla circa la separazione in sottolivelli a diverso numero quantico interno dei livelli **p, d, f** ecc. delle varie schiere. La cosa tuttavia ha poca importanza. Le schiere elettroniche complete esercitano solo un influsso di second'ordine sulle reazioni fisico-chimiche a cui danno luogo le incomplete. E in tutte le reazioni fisico-chimiche l'atomo o è ionizzato o è eccitato, cioè almeno una delle sue schiere elettroniche non è al completo.

L'energia di un livello atomico è nota dopo che è stato compiuto il lavoro d'estrazione di uno degli elettroni che lo occupano. Nella sua espressione dovranno quindi comparire gli elementi che definiscono il livello stesso dopo che ne è stato allontanato l'elettrone, e cioè i numeri quantici n, l, j che conosciamo.

Dalla legge del Moseley per le discontinuità d'assorbimento (Cap. VI, § 6) abbiamo trovato che l'energia di un livello atomico è data in prima approssimazione dalla relazione

$$E = \frac{h\,c\,R}{n^2}\,(Z - \sigma)^2, \qquad (2)$$

i cui simboli hanno il significato noto. Ricordiamo solo che il numero di schermo σ, che compare nella precedente, deve ritenersi composto di due parti di cui una riferita alle schiere

elettroniche interne alla schiera considerata, n, e l'altra alle schiere esterne.

Ogni schiera di livelli a numero quantico totale n si suddivide in livelli a diverso numero quantico azimutale l e questi a loro volta in livelli a diverso numero quantico interno j.

Abbiamo già notato che le rette $\left(Z, \sqrt{\frac{\nu'}{R}}\right)$ relative ai livelli L_I ed L_{II}, M_I ed M_{II} ecc. e ai livelli M_{III} ed M_{IV}, N_{III} ed N_{IV} scorrono prossimamente parallele. Si passa quindi dall'una all'altra di queste rette semplicemente con una variazione di σ nella relazione

$$\sqrt{\frac{\nu'}{R}} = \frac{Z - \sigma}{n} \tag{2'}$$

propria di ogni retta.

Per questa ragione la (2') è sufficiente in prima approssimazione a dedurre la separazione fra il livello **s** e il primo livello **p**, il secondo livello **p** e il primo **d** di ogni schiera. Basterà infatti per questo conoscere il numero di schermo di uno dei due livelli del doppietto (Cap. VI, § 9). Questa separazione di livelli che dipende essenzialmente dal numero di schermo totale, si dice *separazione di schermo* e i doppietti che ne resultano prendono il nome di *doppietti di schermo* (screening doublets, Abschirmungsdubletts).

Invece le rette $\left(Z, \sqrt{\frac{\nu'}{R}}\right)$ dei livelli L_{II} ed L_{III}, M_{II} ed M_{III}, M_{IV} ed M_V, ecc. hanno separazione crescente col numero atomico. Il Sommerfeld per questi livelli che hanno egual numero quantico azimutale l, ha trovato, in base a considerazioni relativistiche, che è valida la relazione

$$\Delta \nu' = \frac{\alpha^2 R (Z - \sigma_i)^4}{n^3 l (l + 1)}, \tag{3}$$

ove i simboli hanno lo stesso significato che nella formula (14) del Cap. VI, § 9. Pel modo come è stata dedotta questa relazione σ_i è un numero di schermo interno, ed è quindi inferiore al valore di σ che compare nella (2). Nella

Tabella XXXIII sono riprodotti i valori che si calcolano con la (3) pel σ_i dei livelli $2p_1$ ($l = 1$) di alcuni elementi.

TABELLA XXXIII

Z	Elemento	$\frac{\Delta \nu'}{R}$	σ_i
41	Nb	6,89	3,50
45	Rh	10,48	3,47
50	Sn	16,73	3,50
56	Ba	27,70	3,54
60	Nd	37,86	3,51
67	Ho	62,46	3,50
74	W	98,54	3,51
82	Pb	160,02	3,44
92	U	278,71	3,49

Si vede che i σ_i resultano notevolmente vicini pei livelli omonimi di tutti gli elementi.

Nella Tabella XXXIV sono elencati i numeri di schermo interni calcolati dal Sommerfeld pei livelli delle schiere successive fino alla $n = 4$.

TABELLA XXXIV – *Numeri di schermo interni per livelli atomici interni.*

1,K	2,L		3,M			4,N				
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	
		3,5		8,5	13,0		17,0	24,4	34	σ_i
1	2,0		6,8			14				σ_i

Nella seconda riga di questa tabella sono segnati anche i numeri di schermo interni dei livelli s delle varie schiere, che non possono essere calcolati colla (3). Vedremo poi come essi possano essere dedotti.

I doppietti, la cui separazione dipende dalla (3), si dicono *doppietti relativistici*, usando la locuzione del Sommerfeld e pensando alla via per cui il Sommerfeld è giunto alla relazione (3). Oggi alla stessa relazione si perviene tenendo conto di altri principi generali e agli stessi doppietti si dà invece il nome di *doppietti della rotazione elettronica* (*spin doublets*).

La formula che in seconda approssimazione rappresenta l'energia di un livello atomico può scriversi quindi come segue

$$E = \frac{c\,h\,R}{n^2}(z-\sigma)^2 + \frac{\alpha^2\,c\,h\,R}{n^3}(Z-\sigma_i)^4 f(n\,l\,j) \qquad (4)$$

ove, la funzione $f(n\ l\ j)$ assume la forma già data nel Cap. VI, § 10 (formula 18). In essa è sempre $s = \frac{1}{2}$.

Nel fare la differenza fra le espressioni dell'energia di due livelli a numero quantico interno diverso (j e $j+1$), si ritrova appunto la relazione del Sommerfeld (3). Questa relazione, che si conserva immutata, qualunque sia la considerazione teorica da cui si ricava, è molto notevole ed ha un valore che supera quello di tutte le teorie.

Possiamo ora dare lo schema del calcolo col quale si può determinare il valore dello schermo interno di un livello s.

Mediante la (3) dai valori empirici di $\frac{\Delta\nu'}{R}$ si calcola σ_i pei livelli **p**. Se ammettiamo che il σ_i che compare nella (3) sia in prima approssimazione uguale a quello che compare nella (2) o meglio nella (4), ricordando che $\sigma = \sigma_e + \sigma_i$, possiamo calcolare il numero di schermo esterno del livello **p**.

Sappiamo che il numero di schermo esterno cresce in una certa misura per ogni elettrone aggiunto all'esterno dell'atomo, come dimostrano i diagrammi del Laporte già riportati nel Cap. IV [fig. 69, *a*), *b*)]. Possiamo allora calcolare il valore del numero di schermo esterno per il livello s e introducendolo nella (4), ove sia stato posto $l = 0$ e $s = \frac{1}{2}$, ricavarne il valore di σ_i del livello s.

Anche dalla relazione empirica relativa al livello s e al primo livello **p**

$$\sqrt{\frac{\Delta\nu'_p}{R}} - \sqrt{\frac{\Delta\nu'_s}{R'}} = \frac{\Delta\sigma}{R} = \frac{\Delta\sigma_e + \Delta\sigma_i}{R},$$

che dà la variazione del numero di schermo totale, introducendo il valore della variazione del numero di schermo esterno

inerente al passaggio fra il livello **p** e il livello **s**, si deduce il valore della variazione del numero di schermo interno. Da esso si risale al valore effettivo del numero di schermo interno per **s** con la conoscenza di quello del livello **p**.

3. – Le notazioni del Russell pei livelli esterni degli atomi a un solo elettrone ottico.

Per distinguere i livelli interni dagli esterni e le serie X dalle serie di radiazioni ottiche, si presenta la necessità di introdurre notazioni diverse pei due sistemi.

Le notazioni sono state proposte da H. N. Russell e valgono pei livelli ottici di un atomo a un solo elettrone o per quelli di un atomo privo di uno solo degli elettroni della schiera più prossima alla sua superficie. Queste notazioni verranno generalizzate per rappresentare i livelli ottici di atomi complessi.

Ai livelli interni dell'atomo riserbiamo la notazione già usata fin qui per cui ai numeri quantici azimutali 0, 1, 2, ecc. sono associate le lettere minuscole **s**, **p**, **d**, ecc.

Per i livelli esterni invece associamo ai numeri quantici azimutali le lettere maiuscole corrispondenti S, P, D, ecc.

Presso un atomo a un solo elettrone ottico i livelli superiori al primo sono doppi e indicheremo questo scrivendo in alto a sinistra della lettera maiuscola che rappresenta il livello un piccolo 2. La stessa indicazione per uniformità sarà riserbata al livello S per quanto esso sia semplice. Quindi avremo le notazioni ${}^2S$, ${}^2P$, ${}^2D$, ecc.

In basso a destra potrà poi essere scritto il numero quantico interno, quando si voglia distinguere i livelli a ugual numero quantico azimutale.

Le radiazioni principali degli elementi a un solo elettrone ottico potranno quindi esser rappresentate dalle relazioni

Serie principale . . $n^2S_{1/2} - m^2P_{1/2}$
$n^2S_{1/2} - m^2P_{3/2}$

I Serie accessoria . $m^2P_{1/2} - k^2D_{3/2}$
$m^2P_{3/2} - k^2D_{3/2}$
$m^2P_{3/2} - k^2D_{5/2}$

II Serie accessoria. $m^2P_{1/2} - n'^2S_{1/2}$
$m^2P_{3/2} - n'^2S_{1/2}$

Serie di Bergmann. $k^2D_{3/2} - k'^2F_{5/2}$
$k^2D_{5/2} - k'^2F_{5/2}$
$k^2D_{5/2} - k'^2F_{7/2}$

ove gli n, m, k, ecc. sono gli stessi numeri delle (6) del Cap. VI, se essi rappresentano il numero d'ordine del termine della serie e le relazioni precedenti danno i numeri d'onda delle singole radiazioni; invece n, m, k, ecc. sono i numeri quantici totali dei livelli s, p, d, ecc., se le relazioni superiori rappresentano simbolicamente le radiazioni, cioè indicano solo a quali transizioni esse si riferiscono.

4. – Altri elementi a un solo elettrone ottico.

Nella tavola periodica esistono altri elementi monovalenti oltre i metalli alcalini. A differenza di questi essi non hanno però la struttura di gas nobile quando sono ionizzati.

Essi giacciono nella regione centrale dei grandi periodi, lontano assai dai gas nobili, e sono: *rame*, *argento* e *oro*, a numeri atomici 29, 47, 79. Essi non sono preceduti da un elemento con stabilità equivalente a quella dei gas nobili, ma anzi dall'ultimo di un gruppo di elementi il cui carattere presenta irregolarità e complicazioni, quali non si notano nella semplice successione dei primi due periodi. Il carattere di questi è ripreso invece nettamente dopo l'elemento monovalente che si considera. Così a rame segue un elemento bivalente come lo zinco, un metallo alcalino terroso come il gallio; germanio, arsenico e selenio omologhi dal punto di vista chimico di silicio, fosforo, solfo, ed infine un alogeno, il bromo, che precede il gas nobile kripton. La stessa successione di caratteri si ha per gli elementi dopo l'argento, che culminano in iodio e xenon, e dopo l'oro, da cui si arriva alle emanazioni.

Il residuo atomico di Cu, Ag, Au è sempre tuttavia diamagnetico. Esso ha dunque un'elevata simmetria per la quale si può ritenere che i livelli energetici che precedono

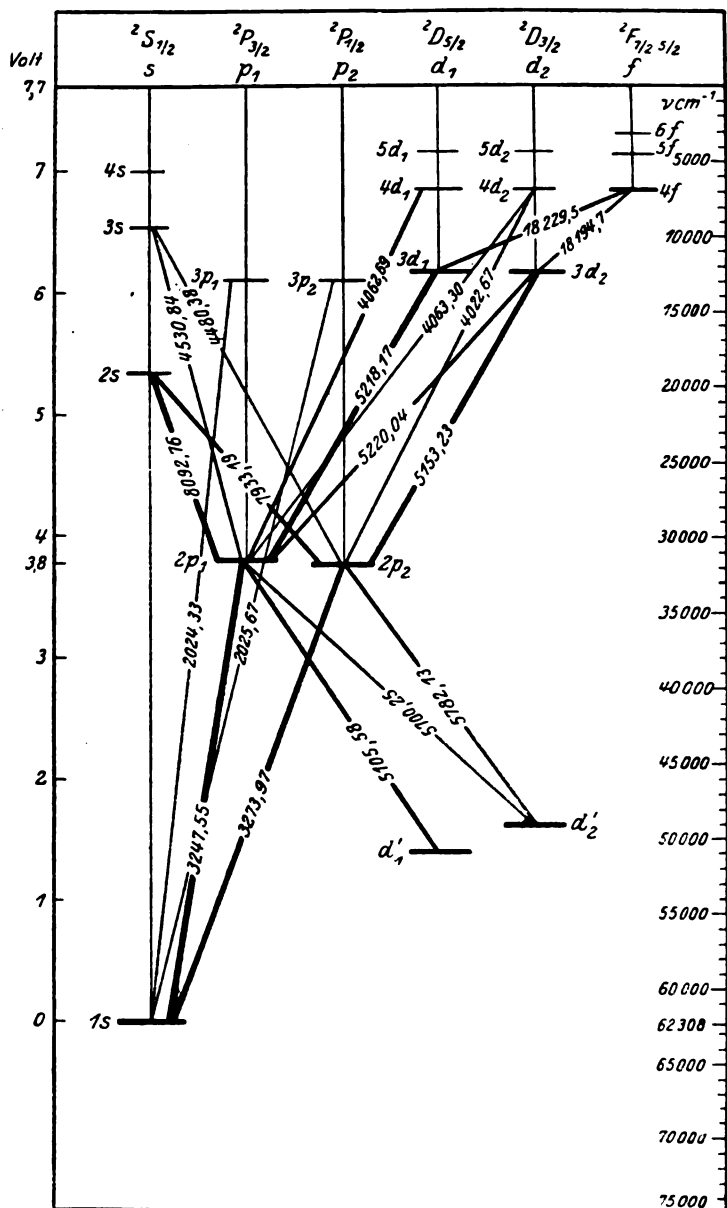



Fig. 114 - Schema dei livelli energetici del rame (CuI) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 44).

quello dell'elettrone di valenza sono in una formazione completa (Cap. XII, § 1).

Le radiazioni di questi elementi sono classificabili in serie analoghe a quelle che presentano i metalli alcalini. Constano quindi di una serie principale di righe doppie, due serie accessorie e una serie di Bergmann. La fig. 114 dà lo schema dei livelli per il rame. In esso sono segnati due livelli d'_1 d'_2 molto bassi che, combinandosi con livelli **p**, danno luogo a righe intense. La loro esistenza è però dovuta all'uscita di un altro elettrone dal residuo atomico; quindi questi livelli non appartengono allo schema normale del rame monovalente.

La fig. 115 dà lo schema del Gotrian pei livelli di rame, argento e oro, da cui si vede che i livelli **s** e **p** sono penetranti anche presso questi elementi ($n \neq n^*$). Anche i livelli **d** sono

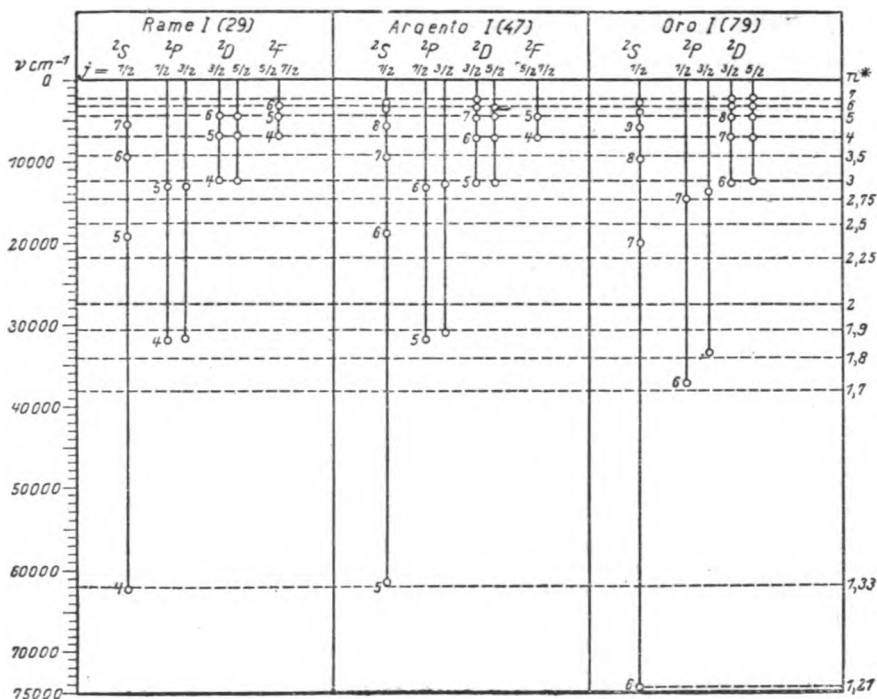



Fig. 115 - Schema del Gotrian pei livelli di rame, argento e oro (Graphische, Darstellung, Bd II, p. 129).

ben lontani dalla forma idrogenoide, mentre i livelli **f** di rame e argento sono perfettamente idrogenoidi ($n = n^*$).

Alla stessa maniera sono costituiti gli spettri delle sequenze isoelettroniche di questi metalli (Tabella XXXV).

TABELLA XXXV – *Sequenze isoelettroniche di* Cu, Ag, Au.

Cu	Zn^+	Ga^{+2}	Ge^{+3}	
Ag	Cd^+	In^{+2}	Sn^{+3}	Sb^{+4}
Au	Hg^+	Tl^{+2}	Pb^{+3}	

Fra i livelli omologhi della stessa sequenza si ha anche qui la relazione lineare fra $\sqrt{\frac{\nu'}{R}}$ e Z ed è pure valida la legge di separazione dei doppietti verificata per le sequenze dei metalli alcalini (Cap. VI, § 9, form. 14 e form. 15).

Nella fig. 116 è riprodotto il diagramma del Moseley per la sequenza dell'argento. Il primo numero quantico totale per il livello fondamentale s (5^2S) è 5 come per il rubidio. L' elettrone ottico dell' argento appartiene cioè alla stessa schiera di quello del rubidio.

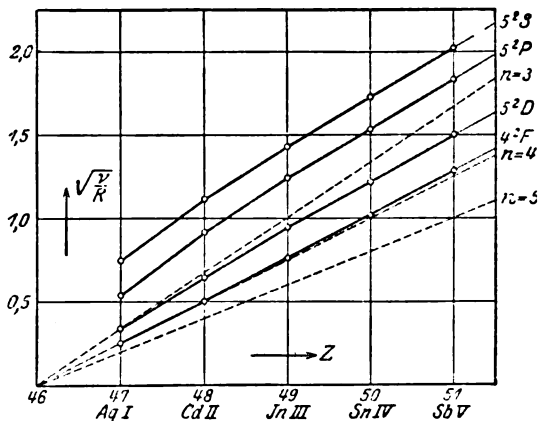



Fig. 116 - Diagramma del Moseley per gli elementi della sequenza isoelettronica dell'argento (Gotrian, Graphische Darstellung. Bd II, p. 145).

Alla stessa maniera si trova che l'elettrone ottico del rame ha nel suo stato normale s il numero quantico totale 4, come il potassio, e che quello dell' oro ha il numero quantico totale 6, come il cesio.

La cosa è di grande conseguenza per l' interpretazione dei tre grandi periodi del sistema degli elementi del Mendelejeff.

5. – I piccoli periodi del sistema degli elementi del Mendelejeff.

Per la ricerca della struttura degli elementi nella tavola periodica dobbiamo sintetizzare tutte le nozioni acquisite fin qui ed esposte nei vari capitoli in maniera frammentaria. Ma in particolare sono da tener presenti due principi generali che presiedono alla formazione degli elementi successivi della tavola periodica.

Il primo principio si ricava dalla conoscenza del significato del numero atomico e si può enunciare così: *da un elemento della tavola periodica si passa al successivo aggiungendo una carica elementare positiva al nucleo e un elettrone all'atmosfera elettronica esterna.*

Il secondo principio si ricava dallo studio dei diagrammi del Moseley pei livelli interni e per quelli ottici delle sequenze isoelettroniche degli elementi. Per essi infatti si può dire che: *gli elettroni che portano il medesimo numero d'ordine z conservano la medesima posizione nelle schiere elettroniche di tutti gli elementi*; stanno cioè presso tutti gli elementi su un livello che ha i medesimi numeri quantici totale, azimutale ed interno, n, l, j.

Così, se si conosce la posizione dell'elettrone z di un atomo, si può affermare che esso avrà la stessa posizione in tutti gli altri atomi in cui esso può esistere, cioè per cui è $Z \geq z$.

Seguendo la localizzazione degli elettroni sui livelli l, j delle singole schiere n di livelli a cominciare dai primi elementi della tavola periodica, possiamo quindi formarci una immagine completa della distribuzione degli elettroni fra le schiere di un atomo pesante.

Ammetteremo pure come terzo principio ausiliare per la costituzione della tavola periodica: *tutte le volte che si raggiunge una relativa stabilità del sistema atomico questo è indice del completamento di una schiera elettronica.*

In questo senso i gas nobili segnano delle tappe o punti di riferimento per la costruzione della tavola periodica.

Questi punti di riferimento coincidono colla fine dei pe-

riodi stessi della tavola. Osserviamo che, contando come periodi il gruppo H, He e gli elementi dopo il numero atomico 86, i periodi della tavola periodica sono sette, come sette sono le schiere elettroniche, K_1, L_2, M_3, N_4, O_5, P_6, Q_7, che sono state messe in evidenza. Si può allora far corrispondere ognuna di queste schiere ai successivi periodi della tavola del Mendelejeff; nel primo periodo si completerà la schiera K, nel secondo la schiera L, nel terzo la schiera M e così via.

Poichè i primi periodi sono brevi, di 2, 8, 8 elementi, mentre a cominciare dal terzo si hanno 18, 18, 32 elementi, resulta che le schiere successive non contengono sempre ugual numero di elettroni.

Questo è in accordo col fatto che il numero di livelli a diverso numero quantico azimutale non è lo stesso per tutte le schiere. La schiera K ha un solo livello (s); la L ne ha due (s, **p**), la M ne ha tre (s, **p**, **d**), la N ne ha quattro (s, **p**, **d**, **f**): di qui il numero dei livelli torna a decrescere e si conoscono tre livelli O (s, **p**, **d**), due livelli P (s, **p**) un solo livello Q (s). In questa numerazione non abbiamo tenuto conto della separazione in doppietti dei livelli **p**, **d**, **f**.

Teniamo presenti ora la fig. 117 e la Tabella XXXVI. Nella prima graficamente, nella seconda per figure numeriche vengono riassunti i resultati dell'applicazione dei principi di costituzione delle schiere elettroniche.

Nella fig. 117 una linea orizzontale continua, posta all'altezza del livello segnato nel margine, indica la sua formazione naturale per aggiunta successiva di un elettrone ai precedenti; una linea punteggiata indica che il livello considerato conserva il numero di elettroni segnato al principio della linea stessa. Le linee inclinate sono dirette verso il livello che comincia a formarsi. Le verticali accentuano la corrispondenza degli inizi dei livelli coi numeri atomici.

È da intendere che tutti i livelli che stanno al di sotto della linea superiore rimangono formati, così come lo erano al momento del loro completamento. Mentre i livelli che stanno al disopra sono vuoti di elettroni.

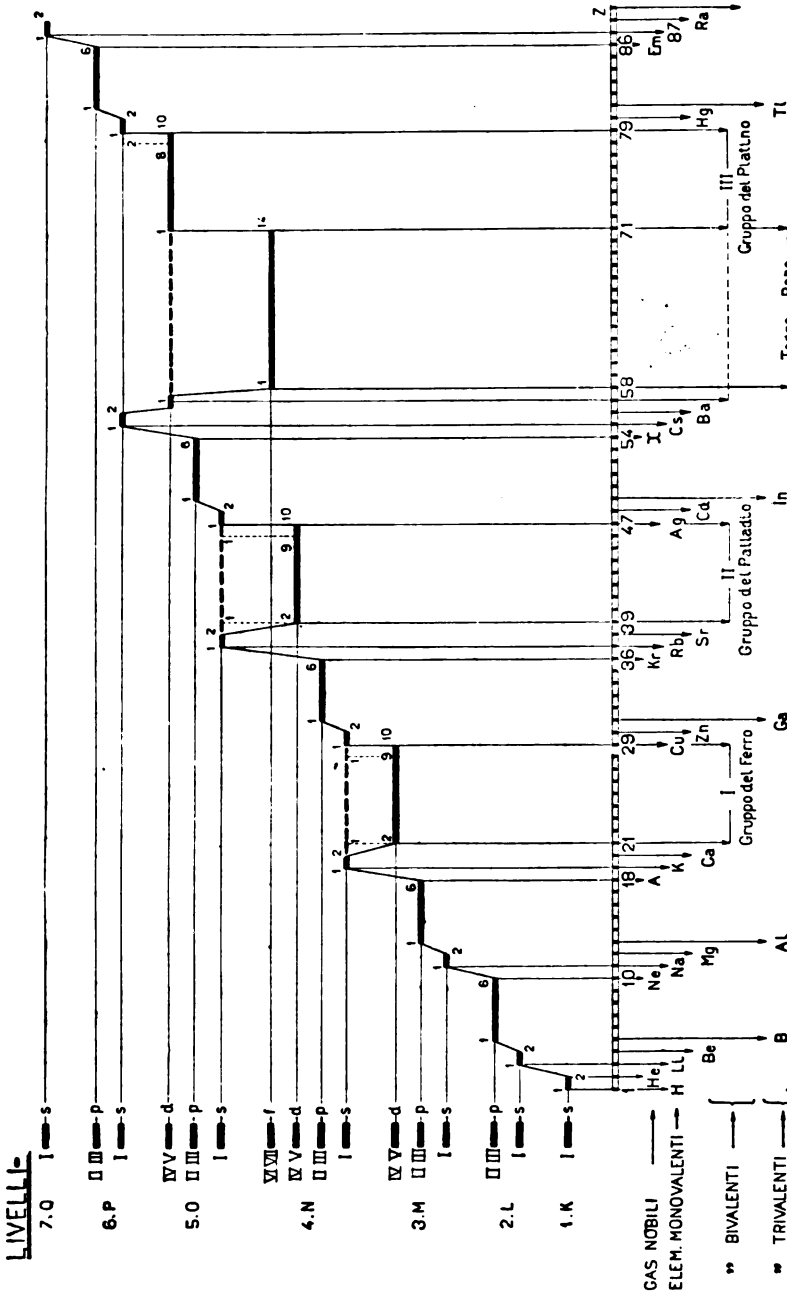



Fig. 117 - Schema della formazione dei livelli energetici lungo la tavola periodica degli elementi.

TABELLA XXXVI.

		K_1	L_2			M_3					N_4							O_5					P_6			Q_7
		$s_{1/2}$	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$s_{1/2}$
1	H	1																								
2	He	2																								
3	Li	2	1																							
4	Be	2	2																							
5	B	2	2	1																						
6	C	2	2	2																						
7	N	2	2	2	1																					
8	O	2	2	2	2																					
9	F	2	2	2	3																					
10	Ne	2	2	2	4																					
11	Na	2	2	2	4	1																				
12	Mg	2	2	2	4	2																				
13	Al	2	2	2	4	2	1																			
14	Si	2	2	2	4	2	2																			
15	P	2	2	2	4	2	2	1																		
16	S	2	2	2	4	2	2	2																		
17	Cl	2	2	2	4	2	2	3																		
18	A	2	2	2	4	2	2	4																		
19	K	2	2	2	4	2	2	4			1															
20	Ca	2	2	2	4	2	2	4			2															
21	Sc	2	2	2	4	2	2	4	2		1															
22	Ti	2	2	2	4	2	2	4	2		2															
—	—	2	—	—	—	—	—	—	—		—															
29	Cu	2	2	2	4	2	2	4	4	6	1															
30	Zn	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2															
—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—													

35	Br	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	3														
36	Kr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4														
37	Rb	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4					1									
38	Sr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4					2									
39	Y	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	2				1									
40	Zr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	2				2									
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				—									
47	Ag	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			1									
48	Ca	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2									
49	In	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	1								
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			—	—	—							
53	J	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	3							
54	Xe	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4							
55	Cs	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4			1				
56	Ba	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4			2				
57	La	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4	1		2				
58	Ce	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	1		2	2	4	1		2				
59	Pr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	2		2	2	4	1		2				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
71	Cp	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	1		2				
72	Hf	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	2		2				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
79	Au	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	1				
80	Hg	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2				
81	Tl	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	1			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
85	—	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	3		
86	Em	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4		
87	—	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4		1
88	Ra	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4		2
89	Ac	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4	1	2
90	Th	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4	2	2

Dagli spettri degli atomi idrogenoidi e da quello d'arco dell'elio (Cap. X, § 3) ricaviamo che i primi due elettroni di ogni atomo sono nella schiera K con $n = 1$ e si trovano quindi in uno stato quantico s. Il terzo e quarto elettrone si trovano invece nella schiera L e di questa occupano il livello s. Questo si ricava dagli spettri del litio e della sua sequenza isoelettronica (Cap. VI, § 8).

Analogamente dagli spettri degli altri metalli alcalini e alcalino terrosi (Cap. X, §§ 1,4) e delle loro sequenze, si ha che 11° e 12° elettrone, 19° e 20°, 37° e 38°, 55° e 56° sono sui livelli s delle schiere a numeri quantici totali 3, 4, 5, 6 rispettivamente.

Limitiamoci ora a considerare i primi periodi soltanto. Se la capacità elettronica rivelata dal primo livello s (K) si conserva nei livelli s successivi, 5° e 13° elettrone dovrebbero nelle loro schiere disporsi su livelli **p**. Questo è confermato dalla struttura degli spettri a tre elettroni ottici (Cap. X, § 8). Di qui in poi si ha completamento dei livelli **p** fino a raggiungere il gas nobile, Ne ($Z = 10$) e A ($Z = 18$) rispettivamente.

Fig. 118 - Potenziali di ionizzazione degli elementi del primo periodo del sistema del Mendelejeff.

I livelli **p** rivelano quindi una capacità di 6 elettroni.

Abbiamo notato che il potenziale di ionizzazione di un elemento che ha una schiera completa di elettroni è più elevato di quello degli elementi vicini. Esaminiamo ora il potenziale di ionizzazione degli elementi del primo periodo da boro a neon (fig. 118). Vediamo che all'azoto l'andamento crescente dei potenziali è interrotto da un'anomalia per la quale possiamo pensare che il carbonio o l'azoto presentino un sistema completo di elettroni.

Ricordiamo che i livelli **p** sono doppi. Al carbonio o all'azoto si completa quindi il primo di questi due livelli.

È opinione di C. Stoner che due elettroni siano sopra il primo dei livelli **p** e gli altri quattro sul secondo.

6. – L' interpretazione dei tre grandi periodi.

Gli elementi monovalenti rame, argento, oro e i bivalenti successivi zinco, cadmio e mercurio (Cap. X, § 4) coi loro spettri dicono che 29° e 30° elettrone, 47° e 48°, 79° e 80° sono legati all'atomo allo stesso modo di quelli di valenza del metallo alcalino e alcalino terroso, con cui cominciano i periodi di questi elementi. Anche le proprietà chimiche degli elementi successivi che terminano in un alogeno e in un gas nobile, come quelli di 2° e 3° periodo, indicano che nei grandi periodi del sistema del Mendelejeff la vicenda delle proprietà chimico-fisiche riprende regolare solo agli ultimi otto elementi. Fra Ca e Cu nel terzo periodo, Sr e Ag nel quarto, Ba e Au nel quinto la periodicità normale della tavola è interrotta.

Dalle proprietà ottiche abbiamo anche che negli intervalli indicati per quanto il numero di elettroni cresca, non cresce il numero delle schiere elettroniche esterne che si formano.

Osserviamo che fra i livelli **3p** e il 4s esiste il livello **3d** della cui formazione non si è avuto cenno presso gli atomi che sono stati studiati fin qui. Così fra i livelli **4p** e 5s esistono ancora i livelli **4d** e **4f**. Fra i livelli **5p** e **6s** esiste il livello **5d**. È spontaneo ammettere che alla formazione di questi livelli intermedi sia da attribuire l' interruzione della periodicità della tavola.

Gli elementi che stanno fra il numero atomico 20 e il numero atomico 29 sono Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e nel loro insieme costituiscono il *primo gruppo di passaggio* o gruppo del ferro. Abbiamo poi fra $Z = 38$ e $Z = 47$ il *secondo gruppo di passaggio* o del palladio, costituito da Y, Zr, Nb, Mo, Ma, Ru, Rh, Pd. Nel terzo grande periodo fra $Z = 57$ e $Z = 71$ sta il gruppo delle terre rare e a $Z = 72$ (Cp, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) comincia il *terzo gruppo di passaggio* o gruppo del platino; ad esso appartiene anche il La a numero atomico $Z = 57$, che precede il gruppo delle terre rare.

Quest'ultimo per le proprietà chimiche è ben diverso dagli altri tre gruppi di elementi. Questi invece presentano

un'analogia di comportamento, tanto che essi, uno per uno, nell'ordine in cui sono stati elencati, si possono ritenere omologhi.

Le relazioni di omologia sono stabilite nella Tabella XXXVII nella quale le linee tracciate servono appunto a collegare elementi simili. Questa tabella è dovuta al Bohr ed ha avuto il successo di alcune brillanti conferme sperimentali. Al momento in cui essa è stata compilata non si conoscevano gli elementi a numero atomico 43, 72 e 75. La tabella indicava che il 72 doveva essere omologo dello zirconio, il 75 e il 43 del manganese. La scoperta dell'afnio in minerali zirconici fatta da Hevesy e Coster e di renio e masurio in composti del manganese, trovati da W. Noddack e collaboratori, hanno provato la bontà della concezione del Bohr.

Le terre rare invece costituiscono un gruppo a sè. Anche il numero degli elementi dei tre gruppi di passaggio (*10*) si corrisponde mentre il numero delle terre rare è superiore (*14*).

Esistono dati sperimentali pei quali si può provare che l'interruzione della periodicità normale del sistema del Mendelejeff, che si verifica nel terzo, nel quarto e nel quinto periodo, sono dovuti alla formazione di livelli **d**.

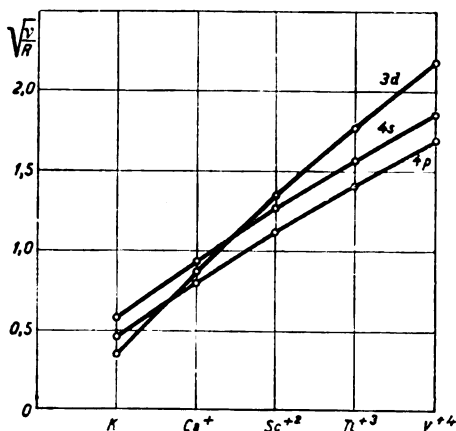



Fig. 119 - Diagramma del Moseley per la sequenza del potassio.

Esaminiamo i diagrammi del Moseley pei livelli delle sequenze K, Ca^+, Sc^{+2}, Ti^{+3}, V^{+4} (fig. 119) e Ni, Cu^+ Zn^{+2}, Ga^{+3}, Ge^{+4} (fig. 120) comprendenti elementi che stanno al principio e alla fine del primo gruppo di passaggio.

Pel potassio il livello a maggior energia di legame, cioè quello fondamentale, è il 4s; i **4p** e **3d** sono livelli eccitati. La stessa cosa è per Ca^+, presso il quale si

Tabella XXXVII.

ha solo inversione della posizione reciproca dei due livelli **4p** e 3d. Invece Sc^{+2}, Ti^{+3} e V^{+4} hanno il livello 3 **d** come fondamentale e i 4s, 4p, come livelli eccitati. Sc^{+2} e gli ioni successivi non posseggono più elettroni 4s e l'elettrone ottico per essi è quello rimasto sopra il livello 3d.

La formazione del livello 3d comincia quindi allo scandio ($Z = 21$).

Analogamente la fig. 120 dice che la formazione del livello 3d finisce al rame. Il nickel ha un livello fondamentale attribuibile a una configurazione di 9 elettroni su un livello **d** e uno su un livello s ($3d^9 4s$). Solo per eccitazione quest'ultimo si può portare sul livello per cui resulta una configurazione di 10 elettroni su un livello **d** ($3d^{10}$). Invece il rame ionizzato una volta ha già come livello fondamentale quello proprio della configurazione di 10 elettroni sul livello 3d. Questa si conserva naturalmente negli ioni superiori che lo seguono. Gli elettroni che si devono aggiungere ad essi per neutralizzarli non possono dunque più occupare il livello 3d.

Fig. 120 - Diagramma del Moseley per la sequenza del nickel.

Della formazione dei livelli **d** presso gli elementi dei gruppi di passaggio si trova pure traccia nei diagrammi del Moseley pei livelli interni all'atomo. Le linee $\left(Z, \sqrt{\frac{\nu'}{R}}\right)$ sono molto regolari nelle regioni dove i livelli sono formati da molto tempo. Esse invece si scostano dalla forma rettilinea precisamente là dove avviene la formazione di livelli nuovi. Così al principio delle linee proprie dei livelli $M_{IV,V}$ ed $N_{IV,V}$ (3d e 4d) presentano curvature e disposizione singolarmente

irregolari (Cap. IV, § 6, fig. 68). In corrispondenza di questi inizii irregolari stanno appunto gli elementi del primo e del secondo gruppo di passaggio.

Dai potenziali di prima e seconda ionizzazione degli elementi da calcio a rame, riprodotti nelle figg. 121 *a*), *b*), si rileva circa a metà del gruppo una anomalia, giustificabile, come nel caso dei livelli **p**, con il completamento di uno dei due livelli **d** sottoposti agli **s** che vengono ionizzati.

Fig. 121 *a*) - Potenziali di prima ionizzazione per gli elementi da calcio a rame.

Si ritiene appunto che questo completamento abbia luogo quando 4 elettroni si trovano sul livello $\mathbf{d}_{3/2}$. Gli altri 6 elettroni si disporrebbero cioè sul livello $\mathbf{d}_{5/2}$. Il livello $\mathbf{d}_{3/2}$ nel gruppo di passaggio del ferro sarebbe completo precisamente al cromo.

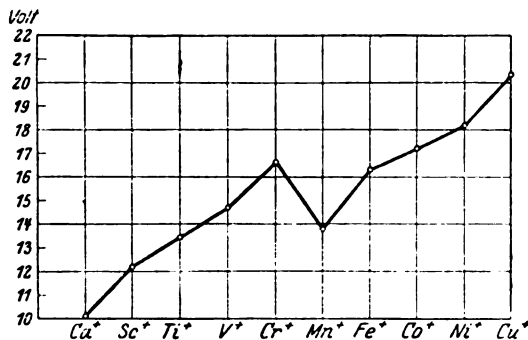



Fig. 121 *b*) - Potenziali di seconda ionizzazione per gli elementi da calcio a rame.

H. E. White, dallo studio delle sequenze isoelettroniche Ca, Sc^+, Ti^{+2}, V^{+3}, Cr^{+4}, e Sc, Ti^+, V^{+2}, Cr^{+3}, Mn^{+4}, ha dedotto coi soliti criteri che lo Sc^+ nello stato fondamentale ha due elettroni sul livello 3**d** e che Sc neutro ha due elettroni sul livello 3**d** e uno solo sul livello 4s. Il 20° elettrone nello Sc^+ e nello Sc non sta cioè su un livello 4s come è indicato in tutte le tavole che danno la distribuzione dei livelli pubblicate fin qui, ma si dispone fin dall'inizio del primo gruppo di passaggio sul livello 3**d**. Per analogia, quantunque non si abbiano evidenze sperimentali in proposito, abbiamo conservata nella Tabella XXXVI e nella fig. 117 la posizione analoga (4**d**) al 38° elettrone dell'atomo neutro di itterbio.

Più complicata è la formazione del terzo grande periodo che contiene l' insieme delle terre rare oltre al terzo gruppo di passaggio. Questo, analogamente ai due gruppi di passaggio precedenti, deriva dalla formazione del livello **5d**.

Le proprietà singolari delle terre rare si debbono invece attribuire alla formazione dell'unico livello ancora non formato, che è diverso dai precedenti, e cioè al livello **4f**. Nel diagramma del Moseley per i livelli interni degli atomi vediamo (fig. 122) che questi livelli nelle vicinanze delle terre rare non solo presentano irregolarità di andamento,

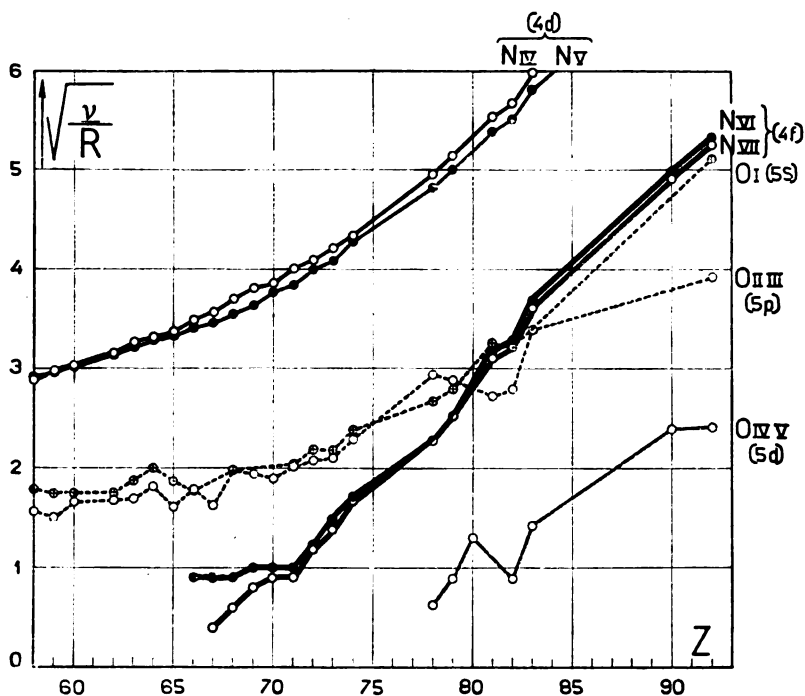



Fig. 122 - Diagramma del Moseley pei livelli da 4d a 5d degli elementi da $Z = 60$ a $Z = 90$ (costruito coi dati pubblicati da Lindh in Wien-Harms, Handb. d. Experimental Physik, Bd XXIV. p. 232-233).

ma si trovano al di sotto di altri livelli a numero quantico totale più alto come i 5s e **5d**. Essi cioè, rispetto ai livelli interni presentano la minima energia di legame, vale a dire sono livelli prossimi alla superficie dell'atomo di

terra rara, e su di essi più facilmente possono connettersi stabilmente gli elettroni aggiunti all'atomo.

A metà circa del gruppo delle terre rare si nota una variazione sensibile di caratteri chimico-fisici delle terre, cosicchè esse si sogliono distinguere in terre ceriche e terre ittriche, separate dal gadolinio. Questo potrebbe mettersi in relazione con un completamento al gadolinio del primo anello $4f_{5/2}$ il quale avrebbe pertanto una capacità di 6 elettroni. Gli altri 8 andrebbero a disporsi sull'anello successivo $4f_{7/2}$, durante la formazione delle terre ittriche.

Per quanto riguarda la limitazione del gruppo delle terre rare notiamo che si hanno ragioni per supporre che il lantanio non faccia ancora parte delle terre rare. L'elettrone di nuova aggiunta dopo il bario si depositerebbe sul livello 5d. Dopo il lantanio però questo livello non progredisce più fino al cassiopeio ($Z = 71$), dove il gruppo delle terre finisce e riprende la formazione del 3° gruppo di passaggio, completo all'oro.

Da quanto abbiamo detto la capacità dei livelli a diverso numero quantico azimutale resulta di

livelli s 2 elettroni (costituzione di He)

p 6 elettroni (costituzione di Ne e A)

d 10 elettroni (numero degli elementi dei gruppi di passaggio)

f 14 elettroni (numero delle terre rare).

Nel Cap. IX (§§ 8, 9) enunceremo un principio (*principio del Pauli*) in base al quale questa distribuzione di elettroni fra i vari livelli di una schiera verrà confermata.

O. M. Corbino ha proposto la rappresentazione della tavola periodica degli elementi data nella Tabella XXXVIII. In essa è messa in evidenza la sua relativa simmetria rispetto alla schiera N, che è la più ricca di sottolivelli, e che dà luogo alla formazione del maggior numero di elementi, quelli del terzo grande periodo.

Se questa simmetria del sistema periodico significa qualche cosa, dovremmo concludere che non esistono altri elementi oltre gli elencati (non si conoscono ancora gli elementi 85 e 87, un alogeno e un metallo alcalino del gruppo degli

TABELLA XXXVIII.

Disposizione periodica degli elementi secondo O. M. Corbino (Nuovo Cimento, Nuova Serie, A.V, Rivista, p. LVII, 1928).

elementi radiattivi [1]) alla fine della tavola periodica, come non se ne trovano altri al principio.

Tuttavia questa simmetria è rotta dal gruppo di elementi radiattivi da $Z = 89$ a $Z = 92$, che per loro conto invece indurrebbero a pensare alla possibilità della formazione alla fine della tavola di elementi simili a quelli che si incontrano nei periodi precedenti.

Il problema della possibilità di formazione di nuovi elementi oltre i noti alla fine della tavola periodica è stato anche di recente trattato teoricamente dal Kossel e da Flint e Richardson. Ambedue le trattazioni concludono coll'ammettere un limite al sistema degli elementi.

Il Kossel ha calcolato il raggio dell'orbita K presso gli elementi pesanti. Essa decresce col crescere del peso atomico e a un certo momento diviene estremamente piccola. Allora uno dei suoi due elettroni deve cadere sul nucleo e ridurne pertanto la carica positiva.

Flint e Richardson in base a considerazioni relativistiche hanno invece dimostrato che esiste un raggio minimo possibile per un'orbita circolare e che questo minimo si verifica per $Z = 98$. Oltre l'elemento $Z = 98$ non può dunque aversi altro elemento. Vediamo che il limite conosciuto della tavola periodica $Z = 92$ non è lontano dal teorico.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Oltre alla bibliografia del Cap. VI, vedere:

C. Gibbs, H. E. White: *Relations between doublets of stripped atoms in five periods of the periodic Table.* « Physical Review », 33, p. 157, 1929.

H. E. White: *Spectral relations between certain isoelectronic systems and sequences PI; CaI. ScII, TiIII, VIV, CrV.* « Physical Review », 33, p. 539, 1929.

H. E. White: *Spectral relations between certain isoelectronic systems and sequences, PII; ScII, TiII, V_{III}, CrIV, MnV.* « Physical Review », p. 673, 1929.

[1] In certi minerali F. Allison e E. J. Murphy, J. Papish ed E. Wainer di recente (1930-31) ritengono aver trovato traccie di ekacesio ($Z = 87$).

R. C. Gibbs e A. M. Viewegs: *Isoelectronic sequence CdI, InII, SnIII, SbIV, TeV.* «Physical Review», 34, p. 404, 1929.

F. Paneth: *Ueber das Elenent 72 (Hafnium),* «Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften», Bd. II, Berlin, 1923.

W. Noddack, J. Tacke, O. Berg: «Naturwissenschaften», 13, p. 567, 1925.

K. T. Bainbridge: *A search for element 87 by analysis of positive rays* «Physical Review» 34, p. 752, 1929.

F. Allison, E. J. Murphy: *Evidence of the presence of element 87,* ecc. «Physical Review», 35, p. 285, 1930.

J. Papish, E. Wainer: *The element 87.* «Journ. of the Am. Chem. Society», 53, p. 3818, 1931.

CAPITOLO VIII.

I MOMENTI MAGNETICI DELL'ATOMO E L' EFFETTO ZEEMAN

1. – Il momento magnetico del moto orbitale.

Fin qui abbiamo parlato di elettroni che hanno diversa livellazione energetica nell'atomo. Abbiamo però detto poco circa il processo dinamico a cui gli elettroni atomici sono assoggettati. In effetto ci siamo proposti di mantenere il massimo riserbo per quanto riguarda i meccanismi intraatomici non sostenibili per esperienza diretta. Non è tuttavia un' ipotesi il dire che l'elettrone nell'atomo si trova sotto l'azione di forze centrali create dalla carica nucleare. L'elettrone allora, concepito come una particella di massa m e carica e, percorrerà un'orbita ellittica intorno al nucleo come fuoco. In questo senso esso equivale a una *lamina elettrica* e possiede un *momento magnetico*.

Il momento magnetico di un circuito, supposto per sem-

plicità circolare e percorso da una corrente dell'intensità di i U. E. M., è dato da

$$\mu = i \cdot \pi\, r^2 \text{ U. E. M.}$$

Esso è diretto secondo l'asse del cerchio di raggio r limitato dal circuito ed è positivo se la corrente circola nel senso contrario a quello delle lancette dell'orologio. Nel nostro caso se l'elettrone compie N rivoluzioni al secondo, è $i = \frac{e N}{c}$, ove c è la velocità della luce, ed e è in U. E. S. Quindi

$$\mu = \frac{e}{c} N \pi r^2$$

D'altra parte il *momento della quantità di moto*, mv, dell'elettrone, dotato di una velocità periferica v sull'orbita circolare, è

$$\mathfrak{M} = r \cdot mv$$

ed è diretto pure secondo l'asse del cerchio limitato dall'orbita, con le stesse convenzioni di segno che pel momento magnetico.

Fig. 123.

Ma $v = \frac{2 \pi r}{T}$, se T è il periodo dell'orbita, e quindi $v = 2 \pi r N$.

Segue $\mathfrak{M} = 2 \pi r^2 m N$

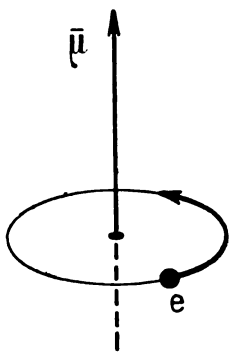
e

$$\pi r^2 N = \frac{\mathfrak{M}}{2 m}.$$

Questa relazione, sostituita nella espressione del momento magnetico, dà

$$\bar{\mu} = \frac{e}{2 m c} \cdot \mathbf{M} \qquad (1)$$

ove $\bar{\mu}$ e $\mathbf{M}$ rappresentano i vettori: momento magnetico e momento meccanico.

Allo stesso resultato si perviene facendo il calcolo per un'orbita ellittica; oppure nell' ipotesi che l'elettrone sia costituito come un anello d'elettricità girevole intorno al nucleo.

In ogni caso dunque pel rapporto fra momento meccanico e momento magnetico del moto orbitale abbiamo, se al posto di m introduciamo m_0, la massa dell'elettrone in riposo,

$$R = \frac{\mathfrak{M}}{\mu} = \frac{2 m_0 c}{e} = -1{,}13 \times 10^{-7}. \qquad (1')$$

2. – L'effetto giromagnetico e l'elettrone rotante.

Il momento magnetico del moto orbitale non è però l'unico esistente nell'atomo. Con tutta probabilità *l'elettrone stesso ruota intorno a un proprio asse* generando così un nuovo momento magnetico.

Ci proponiamo di esporre qui un'esperienza, alcuni resultati della quale sono favorevoli all'esistenza del cosidetto *elettrone rotante*. Quest'esperienza fornisce una base sperimentale diretta all'ipotesi della rotazione elettronica (*spin*) introdotta da Uhlembeck e Goudsmit nel 1925 per necessità spettroscopiche, che ne costituiscono la prova indiretta. La molteplicità delle righe spettrali è infatti giustificata, se si suppone che l'elettrone sia animato di un proprio moto rotatorio.

Consideriamo un comune giroscopio che abbia subìto le modificazioni indicate nella figura 124. La ruota del giroscopio inserita in un anello può girare intorno al proprio asse A. Un'asta disposta secondo quest'asse regge da una parte l'anello e porta all'altro estremo una massa equilibrante spostabile. In un punto intermedio, l'asta è imperniata in modo da poter ruotare intorno all'asse B orizzontale e ad essa ortogonale. Agli estremi di essa sono due molle che tengono il sistema in collegamento elastico coi fili rigidi H e K, fissati allo stesso pezzo a cui è connessa l'asta. Questo sta sopra un pernio infilato nel sostegno del sistema e può esser fatto ruotare intorno all'asse verticale C.

Se, mentre il giroscopio è in rotazione, giriamo l'asta A verso destra o verso sinistra intorno a C senza imprimerle accelerazione, si vedrà l'asta A inclinarsi rispetto al piano orizzontale. Questo movimento si arresta quando l'asse del giroscopio ha formato un angolo conveniente con l'asse ver-

ticale. La condizione d'equilibrio è definita dall'eguaglianza del momento della coppia di forze, che le molle esercitano sull'asta A, e di quello della coppia, che la rotazione dell'asta

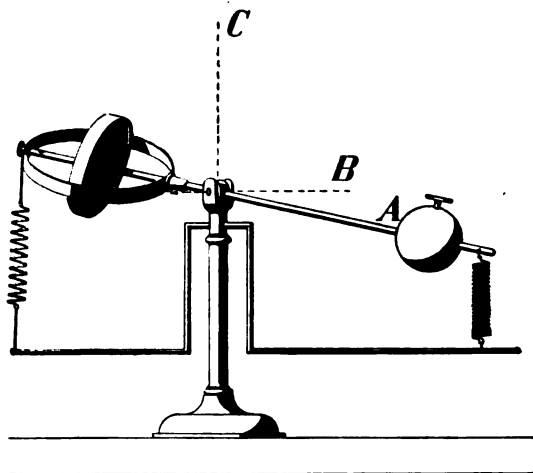



Fig. 124 - Giroscopio per la dimostrazione meccanica del principio su cui si fonda l'effetto giromagnetico.

intorno a C desta sull'asse A del giroscopio. Si può dire che l'asse del giroscopio tende a divenire parallelo all'asse della rotazione impressa e lo diverrebbe se non ci fosse l'azione contrastante delle due molle.

Sostituiamo ora alla ruota del giroscopio un elettromagnete con l'asse parallelo ad A e col centro di massa nel centro di sospensione. Quando imprimiamo al sistema la rotazione intorno a C, esso si deve comportare come il giroscopio (fig. 125). In questo caso la forza centrifuga non è trascurabile, specialmente in quanto, per ottenere effetti giroscopici apprezzabili, si deve imprimere al sistema una velocità di rotazione molto grande intorno all'asse verticale; la quantità di moto angolare della

Fig. 125 - Disposizione per l'effetto giromagnetico macroscopico secondo il Maxwell.

corrente elettrica che circola nell'elettromagnete è infatti molto piccola. La forza centrifuga tuttavia si potrà compensare attaccando pesi convenienti all'asse del solenoide.

Quest'esperienza è stata progettata per la prima volta dal Maxwell nel 1861. Il Maxwell però non ottenne resultati positivi.

Ma se l'esperienza del Maxwell, eseguita con magneti macroscopici, non poteva avere esito felice, non è da concludere che essa debba ancora dare resultato negativo se condotta in condizioni adatte a rivelare la presenza nell'interno dei corpi di correnti elementari naturali come quelle ad es. dei moti orbitali (Richardson, 1908).

Una sbarretta metallica, lunga circa 10 cm. e sospesa a un sottilissimo filo di quarzo, si trovi in una regione dello spazio in cui il campo magnetico terrestre è stato accuratamente neutralizzato. Intorno alla sbarretta sia avvolto un piccolo rocchetto di filo, chiuso sugli estremi di un galvanometro balistico molto sensibile. L'esperienza dimostra che al momento in cui la sbarra è posta in rotazione il galvanometro rivela passaggio di corrente. Questa è la corrente indotta nel rocchettino che la circonda dal destarsi di un campo magnetico sul suo asse, cioè dal magnetizzarsi della sbarra. In questo consiste l'*effetto giromagnetico diretto*. Viceversa, se l'asticella di metallo è sospesa sull'asse di un solenoide, l'eccitazione del campo magnetico dà luogo a una rotazione dell'asta. Questo è *l'effetto giromagnetico inverso* e la fig. 126 dà lo schema della disposizione sperimentale con cui è stato realizzato da Chattock e Bates.

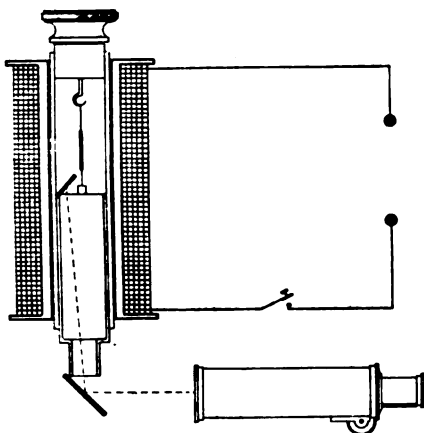



Fig. 126 - Schema della disposizione di Chattock e Bates per lo studio dell'effetto giromagnetico inverso. La rotazione dell'asticella sospesa all'interno del piccolo elettromagnete è esaminata per mezzo di un canocchiale, che riceve i raggi luminosi riflessi da un sistema di specchi opportunamente disposti.

Ambedue queste esperienze si riportano al caso del giroscopio, se si ammette che nelle sbarrette metalliche siano contenute cariche elettriche in moto rotatorio. Esse costituiscono le ruote di piccoli giroscopi contenuti nella materia, ognuno dei quali è equivalente a un magnete elementare.

Queste esperienze sono difficili da eseguire, perchè gli effetti da osservare sono molto piccoli. Ad esempio nell'effetto giromagnetico diretto, l'asta materiale acquista nel ruotare magnetizzazione equivalente a quella che le fornirebbe un campo magnetico di intensità $H = 2\pi \mathrm{R} N$ (1), ove N è il numero di rivoluzioni per secondo. Si vede subito che per le velocità più grandi che noi possiamo imprimere, cioè 9000 giri al minuto primo (150 al secondo), si ottiene un campo di soli 10^{-3} gauss, quando $\mathrm{R} = -1{,}13 \times 10^{-7}$.

Tutte le esperienze eseguite sono d'accordo nell' indicare il segno negativo per le cariche elettriche in movimento nella materia. Ma dove le prime esperienze con esito positivo condotte da Einstein e de Haas (1915-1916) differiscono dalle successive è nel valore del rapporto fra momento meccanico e magnetico, R, del sistema elementare che determina l'effetto giromagnetico diretto o inverso. Mentre infatti questi autori credettero poter confermare che $\mathrm{R} = -1{,}13 \times 10^{-7}$, gli sperimentatori successivi in certi casi trovarono per R un valore metà di quello corrispondente al moto orbitale dell'elettrone. Così S. e L. Barnett che lavorarono lungamente in questo campo (1909-1917) con acciaio, ferro dolce, lega di Heussler, cobalto, nickel; così G. Arvidsson (1920, ferro), così E. Beck, che nel 1919 ripetè l'esperienza con dispositivo simile a quello di Einstein e de Haas sopra aste di ferro e nickel.

L'esperienza giromagnetica inversa fu eseguita da J. Q. Stewart (1917) e da Chattock e Bates (1922). Questi trovarono per ferro dolce, acciaio e nickel sempre lo stesso resultato ottenuto nelle esperienze giromagnetiche dirette.

---

(1) Dal teorema del Larmor (§ 5 di questo capitolo) si deduce infatti

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi N = \frac{e}{2mc} \cdot H = \frac{1}{\mathrm{R}} H .$$

W. Sucksmith nel 1925 con cobalto e magnetite ottenne ancora $-0{,}565 \times 10^{-7}$.

Recentemente però (1929-30) lo stesso Sucksmith, lavorando per la prima volta con composti degli elementi del 1° gruppo di passaggio e delle terre rare, ha trovato valori di R non solo diversi da $-1{,}13 \times 10^{-7}$, ma diversi fra loro e diversi da quello ottenuto con ferro, cobalto e nickel metallici e loro leghe (Cap. XII, § 6).

Il rapporto fra il momento meccanico e il momento magnetico dei sistemi elementari che danno luogo all'effetto giromagnetico diretto e inverso non coincide dunque in generale con quello che si prevede per magneti costituiti da una carica elettrica negativa che percorre un'orbita.

Con criteri puramente classici M. Abraham ha calcolato che, se l'elettrone è una sfera carica in superficie, rotante intorno a un suo diametro, è

$$R = \frac{m_0 c}{e} = -0{,}565 \times 10^{-7}. \tag{2}$$

Se invece l'elettrone è una sfera carica per tutto il suo volume, si ha

$$R = \frac{5}{7} \cdot \frac{m_0 c}{e} = -0{,}404 \times 10^{-7}. \tag{3}$$

Nel primo caso R è appunto la metà del valore che il rapporto stesso ha per un'orbita elettronica e nel secondo è anche meno forte.

In generale quindi, se teniamo presenti i resultati sperimentali e le (1) (2) (3), che danno il rapporto fra il momento meccanico e il momento magnetico di sistemi costituiti di elettroni in moto rotatorio o di rivoluzione possimao scrivere

$$\mu = \frac{\mathfrak{M}}{R} = \frac{e}{2\,m\,c} \cdot g \cdot \mathfrak{M}, \tag{3}$$

ove g è un fattore numerico, il cui valore dipende dalla distribuzione e dal comportamento delle cariche elementari che definiscono il momento magnetico.

Per una parte del materiale fin qui usato nelle esperienze

giromagnetiche (ferro, cobalto, nickel metallici) resulta $g = 2$, mentre pel moto orbitale è $g = 1$.

Nell'identificare la natura del sistema elementare che interviene nelle esperienze giromagnetiche si presentano due alternative: *a*) i portatori del momento che determina il fenomeno sono gli *atomi* (*o gli ioni*), il cui movimento di rotazione è contrastato da forze intramolecolari; *b*) tali portatori sono le *molecole*, equilibrate da forze intermolecolari.

In ambedue i casi il momento del sistema che si orienta è localizzato nella sua parte ottica e cioè negli *elettroni di valenza*, protagonisti di tutti i fenomeni fisico-chimici.

I resultali dell'esperienza dicono che gli elettroni di valenza compiono, oltre quello orbitale, un altro movimento che dà luogo e un nuovo momento magnetico. Sembra che esso non possa consistere che in una rotazione dell'elettrone intorno a un proprio asse.

La (2) dice che in effetto si possono trovare distribuzioni spaziali della carica elettronica per le quali la rotazione dà luogo a un rapporto fra momento magnetico e meccanico per cui $g = 2$. In generale i due momenti si comporranno insieme. Il valore $g = 2$ corrisponderebbe tuttavia al caso in cui il momento della rotazione elettronica è isolato, perchè quello del moto orbitale è nullo o compensato. Con questo però nulla ci impegna a pensare che l'elettrone sia fatto appunto come vuole la deduzione classica della relazione dell'Abraham, che è solo una delle tante che si possono ideare, per ottenere lo stesso resultato.

Discuteremo a fondo l'argomento nel Cap. XII, § 6; per ora riteniamo come acquisito che *alle altre proprietà dell'elettrone va aggiunta quella di ruotare intorno ad un proprio asse e in questa rotazione di possedere momenti magnetico e meccanico per cui* $g = 2$ *nella relazione generale* (4).

3. – Il momento magnetico dell'atomo. Le esperienze di Gerlach e Stern.

Metteremo ora in evidenza che l'atomo come complesso possiede talvolta un momento magnetico il quale non coin-

cide in generale col momento del moto orbitale, nè con quello della rotazione elettronica.

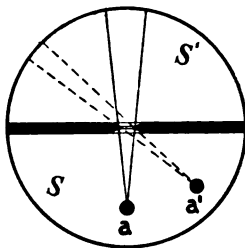
Si può prevedere fin d'ora che esso resulterà appunto dalla composizione (somma vettoriale) dei due momenti citati.

Già le misure di magnetismo basterebbero a dimostrar questo. Tuttavia esse rivelano solo un effetto statistico e non indicano direttamente il valore del momento magnetico dei singoli atomi (Cap. XII).

Questa indicazione individuale può ottenersi invece con *raggi atomici* lanciati attraverso a un campo magnetico non omogeneo.

Per *raggi atomici* o *molecolari* intendiamo una proiezione di atomi o molecole ottenuta nelle seguenti condizioni. Sia una semisfera S separata dalla S′ per mezzo di una parete munita di una fenditura centrale (fig. 127). Nello spazio S si trovino in piccola concentrazione le molecole *a*. Nello spazio S′ si trovino invece le molecole *b*, in concentrazione anche inferiore a quella delle molecole *a*, così che il loro cammino libero medio sia grande rispetto alle dimensioni dello spazio *S′*.

Fig. 127.

Allora le particelle dello spazio *S* penetrano attraverso alla fenditura nello spazio *S′* con una velocità che dipende solo dalla temperatura che domina in *S*; se non trovano in *S′* perturbazioni di nessun genere le particelle vanno a battere sulle sue pareti che sono fredde. Qui non si riflettono, ma si depositano.

Il numero delle particelle che si susseguono è così piccolo che, nonostante le loro velocità diverse, durante la corsa attraverso a *S′*, non si urtano reciprocamente. La densità del deposito, per aperture piccole ma finite fra le camere *S* e *S′*, diminuisce sulle pareti a cominciare dal centro con le legge del coseno, come l' illuminazione di una superficie da parte di raggi provenienti da punti diversi dello spazio *S*.

Un fascio materiale, che ha tali proprietà, non si può considerare come un gas lineare, ma costituisce appunto un *raggio* di atomi o molecole.

Se invece di una sola fenditura se ne dispongono parecchie di seguito, in S' possono arrivare solo le particelle che hanno traversato tutte le fenditure. Queste particelle, se le fenditure sono abbastanza limitate, seguono traiettorie rettilinee prossimamente parallele e il fascio di raggi atomici è un fascio parallelo.

I raggi atomici realizzati per la prima volta da L. Dunoyer hanno servito a Gerlach e Stern per eseguire l'esperienza seguente (1921).

In un forno S viene evaporato un metallo. Se la pressione in S e negli spazi successivi è nelle condizioni indicate prima per le semisfere S ed S', gli atomi metallici si lanciano attraverso alle fenditure F_1, F_2 fino a raggiungere la camera S' in fondo alla quale sta una lastra di vetro o di metallo refrigerata e adatta a raccogliere e fissare il deposito materiale.

Lungo il percorso del raggio atomico sono disposte le espansioni polari di un elettromagnete. La loro forma è simile a quella indicata nello schema B della fig. 128. Una

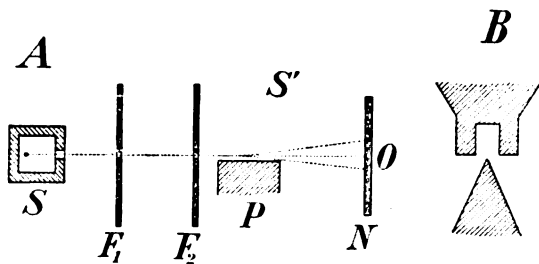



Fig. 128 - Schema della disposizione per l'esperienza di Gerlach e Stern. I raggi molecolari attraversano le espansioni polari di un elettromagnete, che hanno la forma data in *B*.

delle espansioni è fatta cioè a cuneo, mentre l'altra ha una cavità rettangolare. Il campo magnetico che si stabilisce fra di esse non è uniforme, ma è molto intenso dalla parte dello spigolo del cuneo e, per così dire, diluito dalla parte opposta.

Quando un atomo arriva nel campo magnetico, se ha momento magnetico nullo, rimarrà indifferente alla presenza del campo e passerà oltre indisturbato raggiungendo senza deviazione la lastra di ricezione. La stessa cosa non può

avvenire invece se l'atomo possiede momento magnetico diverso da zero.

In questo caso, se il verso positivo del suo momento è rivolto dalla parte del polo cuneiforme supposto magnetizzato di magnetismo sud, l'atomo ne viene attratto; segue una deviazione della sua traiettoria, che a parità di momento atomico è più o meno forte a seconda del gradiente di intensità del campo, della sua estensione e della velocità della particella.

Quando questa esce dal campo non segue più il prolungamento della traiettoria rettilinea originale, ma una retta un po' inclinata su di essa e raggiunge la lastra a destra per esempio del punto corrispondente alla deviazione nulla. Invece, se l'atomo arriva nel campo con l'asse magnetico rovesciato rispetto alla direzione delle linee di forza, esso verrà respinto dall'espansione cuneiforme e uscirà dal campo seguendo una traiettoria rettilinea a sinistra della primitiva.

Questi sono due casi limite; per orientazioni intermedie del momento magnetico rispetto alle linee di forza del campo si verificheranno deviazioni intermedie ([1]).

Sicchè ove il raggio atomico fosse costituito di particelle tutte ugualmente veloci, ma con momenti magnetici disposti secondo tutte le orientazioni possibili, si avrebbe una dispersione del raggio atomico che esce dal campo.

A questa è da aggiungere la dispersione dipendente dalla diversa velocità delle particelle. La massima parte di esse

---

([1]) Il moto della particella di velocità v, momento magnetico μ e massa m nel campo magnetico non uniforme può esser descritto in modo schematico come segue. Scegliamo l'asse delle x nella direzione delle linee di forza del campo magnetico, nel punto ove si trova il magnete elementare ai cui estremi sono le masse magnetiche $\pm q$ e la cui lunghezza è b. Sarà $\mu = bq$.

Ai due estremi del magnete le intensità del campo siano H' e H''; le forze applicate al magnete sono quindi $+H'q$ e $-H''q$ (fig. 129). Nel suo complesso il magnete è quindi soggetto alla forza

$$(H' - H'')\, q = \frac{dH}{dx}\, dx \,.\, q = \frac{dH}{dx}\, (b \cos \theta) \,.\, q = \frac{dH}{dx}\, \mu \cos \theta = \frac{dH}{dx}\, \mu_H$$

si raggruppa infatti intorno a un valore determinato, dipendente dalla temperatura del forno, ma esistono anche particelle con velocità superiori o inferiori a questa, il cui numero si ricava dalla legge della distribuzione del Maxwell.

Il resultato ottenuto da Gerlach e Stern con atomi di argento è invece assolutamente diverso da quello che si prevede in base ai criteri esposti (fig. 130).

Il fascio ricevuto dalla lastra appare nettamente diviso in due parti. Si ottengono cioè due traccie separate da un minimo nella posizione occupata dal fascio non deviato dal campo. Gli atomi dell'argento posseggono quindi un momento magnetico e questo quando si trova nel campo assume due sole posizioni simmetriche.

Dal valore della deviazione si deduce che il momento magnetico di una grammomolecola d'argento è 5690 erg. gauss^{-1} mol^{-1}. Ora il momento magnetico di un elettrone che ruota su un'orbita circolare (*magnetone del Bohr*, § 6) è $0{,}92 \times 10^{-20}$ erg. gauss^{-1}. Se dividiamo il valore sperimentale ottenuto con la grammomolecola dell'argento per il numero di Avogadro $6{,}06 \times 10^{23}$, otteniamo per ogni atomo d'argento un

---

ove μ_H è la componente del momento magnetico nella direzione delle linee di forza del campo.

Possiamo allora scrivere per le equazioni del moto nel campo

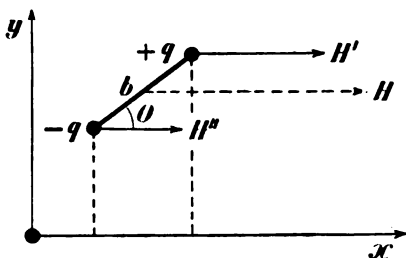



Fig. 129.

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \mu_H \frac{dH}{dx}, \qquad m \frac{d^2 y}{dt^2} = 0$$

che integrate danno

$$m x = \frac{1}{2} \mu_H \frac{dH}{dx} t^2, \quad y = vt$$

Coll'eliminare t otteniamo

$$x = \frac{1}{2} \frac{\mu_H}{m v^2} \cdot \frac{dH}{dx} \cdot y^2,$$

che è l'equazione della parabola descritta dalla particella nel campo magnetico.

La posizione in cui essa raggiunge lo schermo si ottiene cercando il punto in cui la tangente alla parabola nel punto, che è al limite del campo, incontra lo schermo.

momento di 0,935 × 10^{-20} erg. gauss^{-1}, con un errore rispetto al valore del magnetone del Bohr di meno del 2 %. L'atomo d'argento ha dunque un momento magnetico eguale a quello di un moto orbitale.

Allo stesso resultato si perviene con raggi atomici di H, Cu, Au e di tutti i metalli alcalini che sono stati fin qui messi alla prova.

Con tallio invece si ottiene un resultato diverso. Sulla lastra di ricezione appaiono ancora due traccie di raggi atomici; esse però dimostrano che il momento magnetico del-

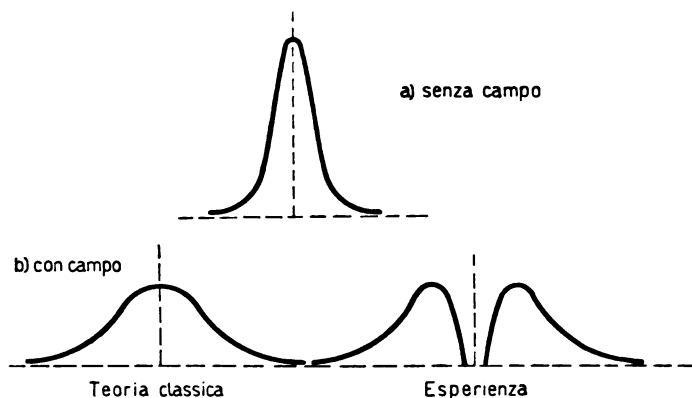



Fig. 130 - Schema della scissione in campo magnetico inomogeneo dei raggi atomici dell'argento secondo la teoria classica e secondo l'esperienza. Sulle ascisse sono portate le distanze dall'asse del sistema, sulle ordinate le intensità del deposito metallico.

l'atomo di tallio è un terzo di quello presentato dall'argento. Il momento magnetico dell'atomo di tallio non coincide dunque nè con quello di un moto orbitale, nè con quello di un elettrone rotante.

Così il nickel (fig. 131) ha presentato traccie più complicate di quelle che si hanno con argento e tallio; e precisamente tre massimi netti, di cui uno nella posizione non deviata, e gli altri due con deviazione doppia di quella ottenuta dall'argento. Esistono pure traccie indicanti atomi di nickel con momento magnetico superiore a 2 × 5580 erg. gauss^{-1}. mol^{-1}.

Altri elementi come zinco, cadmio, mercurio, palladio, stagno, piombo danno luogo solo alla traccia non deviata

dimostrando di possedere momento magnetico nullo. Anche il ferro sembra si trovi nelle stesse condizioni. Naturalmente non tutti i resultati che si ottengono sono da riferire ad atomi. Se la temperatura del forno è insufficiente a una completa dissociazione dei vapori, questi contengono anche molecole, come è dimostrato pel caso di antimonio e bismuto.

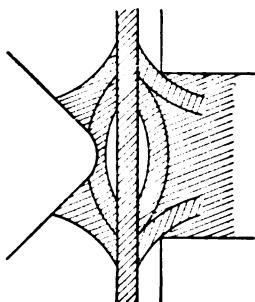



Fig. 131 - Schizzo dell'aspetto della lastra raccoglitrice di raggi atomici del nickel dopo che hanno traversato il campo magnetico inomogeneo. Oltre una traccia indeviata si notano traccie rivelanti momenti magnetici superiori a quello dell'atomo d'argento.

Metteremo in relazione i resultati delle esperienze di Gerlach e Stern coi caratteri spettroscopici degli atomi nel Cap. XII. § 6. Qui notiamo solo come in definitiva i resultati di questo tipo di ricerche confermano *nell'atomo la presenza di momento magnetico non sempre coincidente con quello di uno dei due moti elettronici* (orbitale e di rotazione).

4. – La quantizzazione spaziale e il suo significato.

Dai resultati delle esperienze di Gerlach e Stern si deduce ancora un'altra conclusione importante. La separazione delle traccie dei raggi atomici che hanno traversato il campo magnetico non omogeneo indica che la proiezione del momento magnetico nella direzione delle linee di forza del campo non assume tutti i valori possibili. Questo significa che *il momento magnetico dell'atomo non si dirige nello spazio secondo tutti gli azimut fra 0^0 e 180^0 rispetto alle linee di forza del campo, ma solo secondo azimut determinati, che si succedono in maniera discontinua.*

Questa conclusione sperimentale si sostituisce a un'ipotesi teorica introdotta nel 1916 da A. Sommerfeld e P. Debye.

Essa è da mettere in relazione con la quantizzazione delle energie atomiche. Infatti essa equivale a dire che i valori addizionali dell'energia che un atomo acquista nell'interno di un campo magnetico sono separati l'uno dall'altro da un intervallo finito.

L'energia ΔE del magnete atomico di momento μ il cui

asse forma angolo θ con la direzione delle linee di forza del campo magnetico) d'intensità H), è data dalla relazione (1)

$$\Delta E = -\mu H \cos\theta. \tag{5}$$

Solo se θ assume una successione discontinua di valori anche l'energia ΔE del magnete atomico assume valori corrispondenti in successione discontinua. Allora le energie addizionali dell'atomo in campo magnetico potranno essere classificate per numeri quantici.

La determinazione di questi potrà esser eseguita con lo studio di un importante fenomeno noto col nome di *effetto Zeeman*, che si presenta quando la sorgente luminosa emette le sue radiazioni in campo magnetico.

5. – L'effetto Zeeman. Descrizione dei resultati sperimentali.

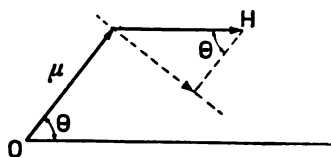
Nel 1845 M. Faraday scoprì che lo stato di polarizzazione di un fascio luminoso cambia se il mezzo che esso attraversa viene assoggettato all'azione di un campo magnetico. Le relazioni fra luce e magnetismo hanno interessato profondamente il Faraday che nel 1862, secondo la testimonianza del Maxwell, cercò di rivelare una supposta azione del campo magnetico, non più sulle radiazioni quando si propagano nello spazio, ma al momento in cui sono emesse dalla sorgente luminosa. Egli esaminò lo spettro di una fiamma a

(1) La coppia applicata al magnete infatti è (fig. 132) $\mu H \operatorname{sen}\theta$. Il lavoro che occorre per vincere la coppia e spostare il magnete di un angolo $d\theta$ è $-\mu H \operatorname{sen}\theta\, d\theta$, e per spostarlo di un angolo finito

$$-\mu H \int_0^{\theta'} \operatorname{sen}\theta\, d\theta = \mu H \Big[\cos\theta\Big]_0^{\theta'} =$$
$$= \mu H (\cos\theta' - \cos\theta)$$

Fig. 132.

Per $\theta = 0$ e $\theta' = \frac{\pi}{2}$ si ha il lavoro massimo $-\mu H$, per cui si passa dalla posizione più stabile del magnete nel campo alla più instabile.

Per $\theta = \theta$ e $\theta' = \frac{\pi}{2}$ si ottiene appunto $-\mu H \cos\theta$.

sodio con uno spettroscopio a prismi dello Steinheil, ma non notò nessun cambiamento nell'aspetto delle righe gialle. Pare che questa fosse l'ultima esperienza che il Faraday eseguì prima della sua morte.

Da quel momento però l'indagine dell'azione del campo magnetico sulle sorgenti luminose è stata oggetto di vari tentativi. Lo svizzero Fièvez anzi nel 1885-86 comunicò di aver notato negli spettri di fiamma dei metalli alcalini e del tallio un allargamento delle righe emesse in campo magnetico.

P. Zeeman prima di aver avuto conoscenza dell'esperienza del Faraday la ripetè nelle stesse condizioni e incontrò così un primo insuccesso. In seguito alla lettura del passo in cui il Maxwell parla dell'esperienza del Faraday, lo Zeeman però ritentò l'esame delle righe di fiamma del sodio con un apparecchio di più forte potere risolutivo che non sia uno spettroscopio a prismi (1896).

Le righe gialle del sodio, emesse nel campo magnetico creato fra i poli di un elettromagnete del Ruhmkorff eccitato con circa 30 amp., erano osservate con un reticolo concavo del Rowland di 3 m. di raggio e circa 600 tratti per cm. Lo Zeeman così vide un netto allargamento delle 5890 e 5896 A. Lo stesso resultato egli ottenne con la riga di fiamma del litio. In seguito egli notò pure che i bordi delle righe allargate presentano particolare stato di polarizzazione.

Solo però nel 1897 P. Zeeman riuscì a vedere che la riga 4678 A del cadmio in campo magnetico si scinde in un *tripletto*.

Il Lorentz diede subito l'interpretazione classica del fenomeno fondato sulla sua teoria elettronica della materia. I resultati ottenuti dallo Zeeman ebbero un enorme significato al suo tempo, perchè essi offrivano insieme una conferma alla teoria del Lorentz e un metodo per misurare la carica dell'elettrone, di cui si aveva allora conoscenza imprecisa.

Ma l'effetto Zeeman ha assunto nello sviluppo della moderna conoscenza delle strutture spettrali un'importanza che non esitiamo a giudicare superiore a quella avuta al momento

della sua scoperta. Esso, non solo un sostegno della concezione quantistica dell'energia, ma si è rivelato l'arma sperimentale più potente per penetrare i meccanismi atomici.

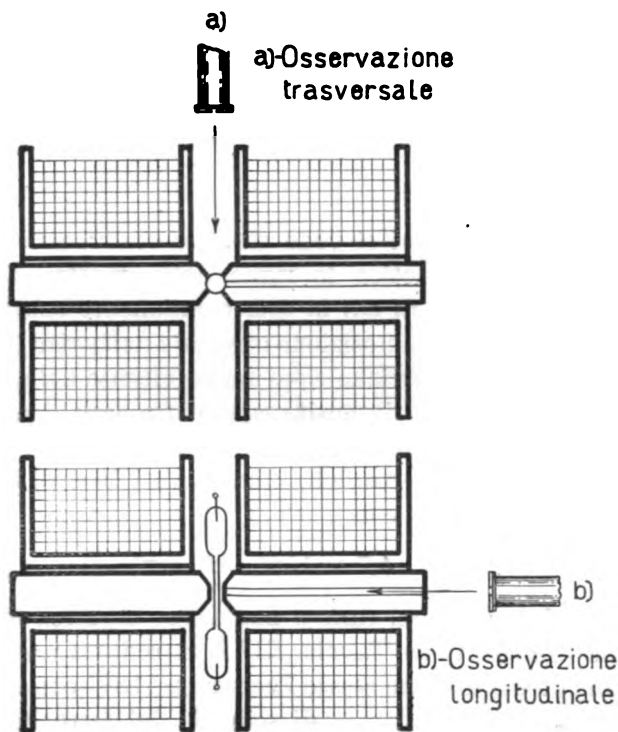



Fig. 133 – Schema della disposizione per l'osservazione dell'effetto Zeeman trasversale *a*) e longitudinale *b*). Il tubo del Plücker, disegnato nel campo, una volta è visto dall'alto in basso e una volta di fianco.

Riassumiamo qui brevemente i resultati più notevoli che si sono ottenuti esaminando, in direzione ortogonale e parallela alle linee di forza di un campo magnetico intenso e uniforme le righe emesse da un tubo del Plücker, un arco nel vuoto o altra sorgente luminosa capace di fornire righe sottili (fig. 133).

I mezzi ottici d'esame sono naturalmente apparecchi ad alto potere risolutivo come reticoli concavi o piani, gradinata del Michelson, lamina del Lummer, interferometro di Fabry e Perot.

L'effetto Zeeman si può anche studiare sulle righe d'assorbimento ponendo fra i poli dell'elettromagnete il vapore assorbente e facendolo attraversare dal fascio di luce di una sorgente che dà spettro continuo. Lo studio dell'effetto Zeeman in assorbimento è stato eseguito per la prima volta da A. Righi nel 1900 con vapori di sodio. Nella Tavola XII sono rappresentati gli effetti Zeeman delle prime righe d'assorbimento di sodio e litio.

a) *Effetto normale*:

1°) In alcuni casi si vede che *per osservazione trasversale* al campo magnetico le righe dello spettro appaiono scisse in un *tripletto*, di cui la sola componente centrale non è spostata rispetto alla posizione originale della riga (fig. 134). Le due laterali simmetriche sono meno intense della centrale e precisamente hanno intensità eguale fra loro e alla metà dell'intensità della radiazione centrale. Lo spostamento verso il rosso e verso il violetto delle componenti laterali è misurabile in numeri d'onda con

$$\Delta\nu' = 4{,}7 \times 10^{-5} \cdot H \text{ cm}^{-1}, \qquad (6)$$

ove H è l' intensità del campo magnetico espressa in gauss.

Nella figura 1 della Tavola XII è riprodotta una vecchia fotografia ottenuta dallo stesso Zeeman nel 1897 con lo spettro di scintilla del ferro in aria fra 3768 A e 3735 A. Sono visibili molti tripletti di righe. Se poi si esamina lo stato di polarizzazione di queste componenti introducendo lungo il percorso dei raggi luminosi che cadono sulla fenditura dello spettroscopio un prisma birefrangente o un nicol, si trova che le righe esterne del tripletto corrispondono a vibrazioni del vettore luminoso ortogonali alla direzione delle linee di forza del campo, mentre la componente centrale corrisponde a vibrazioni che hanno luogo nella direzione parallela a quella delle linee di forza del campo magnetico.

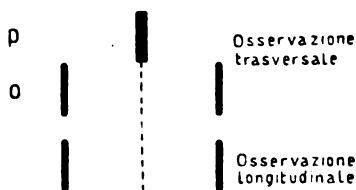



Fig. 134 - Schema dell'effetto Zeeman normale nelle due posizioni di osservazione.

2°) *Osservazione longitudinale al campo.* Diverso è il fenomeno che si presenta nell'esame della sorgente luminosa eseguito guardando lungo la direzione delle linee di forza del campo magnetico attraverso a un foro praticato lungo l'asse del nucleo dell'elettromagnete (fig. 134).

In questo caso infatti si nota al posto dell'unica riga primitiva due componenti alla distanza reciproca di

$$\Delta\nu' = 2 \times 4,7 \cdot 10^{-5} \cdot H \text{ cm.}^{-1},$$

cioè doppia dello spostamento di ognuna di esse dalla posizione iniziale. Queste componenti sono infatti simmetriche rispetto alla posizione della riga fuori campo magnetico. Esse hanno ancora intensità eguale fra loro e alla metà di quella della componente centrale dell'effetto trasversale.

Lo stato di polarizzazione di queste componenti è diverso da quello osservato nel caso precedente, perchè girando il nicol posto davanti allo spettroscopio esse non scompaiono mai e presentano sempre la stessa intensità. Non sono però in istato naturale; basta infatti introdurre lungo il cammino dei raggi provenienti dal nicol una lamina di mica tagliata parallelamente all'asse cristallografico e che produca un ritardo di cammino pari a ¼ della lunghezza d'onda della radiazione in istudio.

Quando si fa ruotare il nicol si vede scomparire per due posizioni ortogonali l'una o l'altra delle due componenti. Questo indica che esse sono polarizzate circolarmente con rotazione del vettore luminoso in sensi opposti. La componente di minor lunghezza d'onda (frequenza più alta) corrisponde a una rotazione del vettore luminoso nel senso della corrente magnetizzante.

Fra le radiazioni che si comportano in questo modo sono da annoverare le righe dell' idrogeno atomico, le righe semplici dell'elio, fra cui la 6678 A.

b) *Effetto anomalo*:

Molte volte la scissione delle righe per tripletti è solo apparente e maschera una struttura molto complessa, che un aumento dell' intensità del campo magnetico o un esame

molto minuto può mettere in evidenza. Molti dei tripletti del n. 1 della Tavola XII ad esempio sono pseudotripletti Questi in generale differiscono dai tripletti normali per la separazione delle componenti laterali dalla posizione di riposo della riga. Si presentano tuttavia anche tripletti veri che hanno separazione fra le componenti diversa dalla normale. Ad esempio la riga 4680 A della seconda serie accessoria dello zinco, raffigurata nella tavola, si scinde in un tripletto con separazione doppia della normale.

Nella stessa tavola sono raccolti numerosi esempi di separazioni molto più complicate. Le stesse righe D_1 e D_2 del sodio (n. 2, Tav. XII), come tutte le omologhe delle serie principali dei metalli alcalini successivi al sodio in osservazione trasversale, appaiono scisse rispettivamente in un quartetto e in un sestupletto, simmetrici rispetto alla posizione d'equilibrio delle righe stesse.

Oltre le righe dello zinco 4722 e 4810 A (nn. 6 e 7 Tav. XII) quelle d'arco del cromo (nn. 9 e 10, Tav. XII) e dei gas nobili ionizzati una volta AII e KrII (nn. 13, 14 e 8, 11, 12 della Tavola) presentano scissioni complesse, le cui separazioni non stanno in relazione semplice con quelle dell'effetto normale. Questo appare in modo particolarmente evidente dalla fotometria della riga 4766 A di KrII riprodotta al n. 8 *a*). Essa è scissa in 12 componenti, 4 parallele e 8 ortogonali al campo la cui distanza reciproca è di 0,31 di quella dell'effetto normale.

Nell'esame longitudinale in tutti questi, come nel caso normale, compaiono solo le componenti ortogonali al campo polarizzate circolarmente.

c) *Effetto Paschen-Back*:

Il quadro dei fenomeni che si presentano quando una sorgente luminosa si trova sotto l'azione del campo magnetico non sarebbe completo se non riferissimo i resultati ottenuti da Paschen e Back facendo crescere l' intensità del campo magnetico durante l'osservazione di un effetto Zeeman anomalo.

Come nell'effetto normale, in generale lo spostamento

delle componenti di scissione delle righe è direttamente proporzionale all' intensità del campo magnetico, *H*, e, entro certi limiti di variazione dell' intensità del campo, le intensità relative delle componenti rimangono costanti. Tuttavia a un certo momento non solo si modificano le intensità di alcune componenti, ma si verificano altresì dissimmetrie di spostamento delle componenti centrali e delle laterali. Questo ha luogo per esempio presso le due righe gialle del sodio che, pur appartenendo al medesimo termine di una serie, pre-

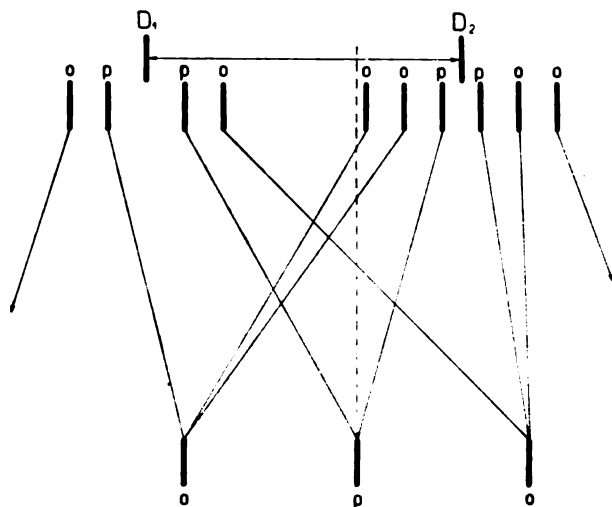



Fig. 135 - Schema dell'effetto Paschen-Back per il doppietto delle righe D_1 D_2 del sodio. La punteggiata, su cui si trova la riga indeviata del tripletto, rappresenta la posizione del baricentro d'intensità del doppietto.

sentano da principio separazione indipendente l'una dall'altra. Il fenomeno si verifica precisamente quando le separazioni che produce il campo magnetico diventano dell'ordine delle separazioni fra le due righe del sodio.

Seguendo l'andamento del fenomeno, Paschen e Back hanno notato che le componenti dell'effetto anomalo tendono per campi crescenti a tre limiti rappresentati da un unico tripletto di righe con separazione e polarizzazione normali così come indica la fig. 135. Le componenti più esterne perdono intensità man mano che si allontanano dal

loro baricentro. Altre componenti si riuniscono nel baricentro d'intensità delle due righe originali, e che costituisce la componente centrale del tripletto. Le rimanenti vanno a formare le due componenti laterali disponendosi a distanza dalla centrale corrispondente alla condizione imposta dall'intensità del campo magnetico in base alla relazione (6).

Raramente l'effetto Paschen-Back è stato seguito dal principio alla fine del suo sviluppo perchè il massimo valore del campo magnetico che si può realizzare nella pratica corrente è relativamente limitato (5×10^4 gauss) e le separazioni naturali di molte righe superano già quella di cui è capace anche un campo magnetico intenso. L'osservazione è stata eseguita là dove le righe presentano strutture fini o iperfini.

Le righe del litio della serie principale, 6708 A, che corrispondono alle gialle del sodio e che sono separate fra loro solo da 0,14 A (Tav. XII, n. 4), si prestano invece all'osservazione completa dell'effetto Paschen-Back. Come si vede dal n. 4 *a*) della Tavola XII, esse infatti, invece di presentare separazione indipendente come quelle del sodio, in campo magnetico conveniente danno un tripletto normale.

Quando un multipletto di righe si scinde in maniera anomala si dice che il campo è *debole*, quando esso si scinde in modo normale si dice che il campo magnetico è del tipo *forte*. Gli aggettivi debole e forte sono naturalmente relativi al multipletto che si considera. Un campo può essere debole per certi multipletti e forte per altri senza aver cambiato intensità. Campi dell'ordine di 10^4 gauss sono per le righe della serie principale del sodio, e dei metalli alcalini successivi campi deboli, mentre per le righe dell'idrogeno e del litio sono campi forti. Ma presso il sodio la separazione dei doppietti è abbastanza grande per poter esser rivelata con mezzi spettroscopici ordinari. Invece per il litio e tanto più per l'idrogeno sappiamo che occorrono mezzi d'analisi delicata per rivelare la molteplicità delle radiazioni.

La caratteristica a cui ci si deve riferire per decidere se un campo magnetico determinato è da considerare debole o forte è dunque la separazione naturale dei multipletti. Quando questa supera la scissione che è capace di dare

l'effetto Zeeman normale si verifica l'effetto anomalo (campo debole); nel caso contrario si ha invece l'effetto normale (campo forte).

Ritorneremo su questa definizione per studiarne l' intimo significato nel Cap. IX, § 4.

6. – Il teorema del Larmor e l' interpretazione classica dell'effetto Zeeman.

Si può per via puramente classica dimostrare il seguente teorema dovuto a J. Larmor: *se introduciamo in un campo magnetico uniforme un sistema di punti materiali portanti carica* e *ed aventi massa* m*, che si muovono sotto l'azione di una forza centrale, con centro in un punto* O*, e di mutue attrazioni e repulsioni, il moto del sistema resulta composto del moto che si avrebbe in assenza del campo e di una rotazione uniforme con velocità angolare eguale a*

$$\omega = \frac{e}{2\,m\,c} \cdot H \tag{7}$$

attorno all'asse parallelo alle linee di forza del campo e passante per O.

Questa è la velocità angolare della *precessione del Larmor*.

Se per e introduciamo il valore della carica elettronica, per m la massa dell'elettrone in riposo, si ottiene

$$\omega = \frac{4{,}77 \times 10^{-10}}{54 \times 10^{-18}} H = 8{,}8 \times 10^{6} \cdot H, \tag{8}$$

Ora, se T è il periodo della rotazione, si ha $\omega\, T = 2\,\pi$, quindi $\Delta\nu = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\,\pi}$, frequenza della precessione del Larmor, è

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\,\pi} \cdot \frac{e}{2\,m_0\,c} H = 1{,}41 \times 10^{6} \cdot H = 4{,}7 \times 10^{-5} \cdot c \cdot H \text{ sec}^{-1}. \tag{9}$$

In numeri d'onda si ha

$$\Delta\nu' = 4{,}7 \times 10^{-5} \cdot H \text{ cm}^{-1},$$

come per lo spostamento delle componenti esterne del tripletto Zeeman normale.

Qualunque sia lo stato della carica elettronica nell'atomo quando il campo magnetico è assente, allorchè questo agisce sull'atomo al movimento primitivo si aggiunge quindi la precessione del Larmor.

I resultati sull' irraggiamento differiranno secondo il modo con cui ha luogo il processo dell'emissione e dell'assorbimento.

Supponiamo col Lorentz che l'elettrone compia nell' interno dell'atomo oscillazioni armoniche semplici e che ad esse sia dovuta l' emissione della radiazione di frequenza ν.

Il movimento armonico semplice di un punto, in generale, si può decomporre in tre moti: il primo ancora armonico semplice lungo una certa direzione, che nel nostro caso potrà essere quella dell'asse del campo magnetico; il secondo circolare in un piano ortogonale alla direzione delle linee di forza del campo e destrogiro; il terzo come il precedente, ma levogiro (fig. 136). Tutti e tre questi movimenti in assenza del campo si compiono con eguale frequenza.

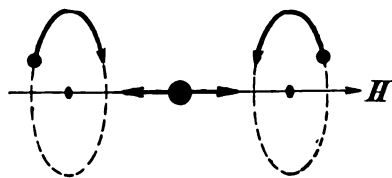



Fig. 136.

Appena il campo viene introdotto, l' oscillazione parallela al campo, non muta la sua frequenza, perchè rispetto ad essa la precessione del Larmor non ha componenti. Le altre due invece si compongono con la precessione del Larmor. La rotazione destrogira viene quindi accelerata di $\Delta\nu = 4{,}7 \times 10^{-5} \cdot c \cdot H$; la levogira viene ritardata di una quantità eguale.

L'emissione della radiazione iniziale unica viene sostituita da quella di tre radiazioni ν, $\nu + \Delta\nu$, $\nu - \Delta\nu$.

Si può anche dimostrare che in quest' interpretazione il rapporto delle intensità delle tre componenti è quello che resulta dall'esperienza.

Dato il modo come avvengono i tre movimenti si capisce che per osservazione trasversale al campo siano visibili tutte e tre le componenti, e la centrale appaia polarizzata nella direzione parallela alle linee di forza del campo, men-

tre le laterali appaiono come oscillazioni lineari ortogonali alle linee di forza del campo magnetico. Per osservazione longitudinale invece si vedono solo le componenti esterne polarizzate circolarmente.

La teoria classica, che in maniera semplice rende conto dell'effetto Zeeman normale, non è mai riuscita a giustificare in modo soddisfacente e generale l'effetto anomalo, che è il tipo più comune di effetto Zeeman osservabile.

7. – L'interpretazione quantistica dell'effetto Zeeman anomalo.

Dalle esperienze di Gerlach e Stern e dalle ordinarie misure di magnetismo resulta che l'atomo possiede in condizioni normali un momento magnetico proprio, talvolta diverso da 0. Non è detto che negli stati eccitati l'atomo debba possedere sempre lo stesso momento magnetico, anzi ammettiamo che in generale esso abbia momenti magnetici diversi dal normale. Vedremo poi se questa ipotesi permette di interpretare i resultati sperimentali relativi all'effetto Zeeman.

Quando un atomo si trova nello stato quantico il cui momento magnetico è μ, se viene introdotto in un campo magnetico di intensità H, all'energia iniziale E_0 dell'atomo si aggiunge quella del suo momento rispetto al campo magnetico $-\mu H \cos\theta$, quindi

$$E = E_0 - \mu H \cos\theta, \tag{10}$$

ove θ è l'angolo che μ forma con la direzione delle linee di forza del campo.

Se l'atomo viene eccitato e portato cioè nello stato quantico di energia E_1 e momento magnetico μ_1, in campo magnetico si avrà l'energia totale

$$E' = E_1 - \mu_1 H \cos\theta_1, \tag{11}$$

ove θ_1 è l'angolo che forma il momento μ_1 del nuovo stato quantico rispetto alla direzione del campo.

All'atto dell'emissione della radiazione l'atomo ritorna dallo stato eccitato E' a quello iniziale E; quindi l'energia emessa sarà

$$E - E' = (E_0 - E_1) + (\mu_1 \cos \theta_1 - \mu \cos \theta) H. \qquad (12)$$

$(E_0 - E_1)$ è l'energia emessa in assenza del campo magnetico nella transizione fra i due livelli considerati; nel campo magnetico quindi a questa si aggiunge la differenza $(\mu_1 \cos \theta_1 - \mu \cos \theta) H$ fra le energie dei due momenti dell'atomo nei due stati quantici E, E'.

Se questi avessero momento identico, e se questi momenti si disponessero nel campo allo stesso modo, si vede subito che l'effetto Zeeman non potrebbe esistere. L' ipotesi della differenza dei momenti atomici appartenenti a stati quantici diversi è quindi giustificata.

Dobbiamo ora ricavare dall'esperienza le espressioni di μ e $\cos \theta$ che identificano lo stato quantico e danno la ragione delle particolarità dell'effetto Zeeman anomalo.

Abbiamo visto nel § 2 di questo capitolo che il momento magnetico di un sistema costituito di elettroni è legato al momento meccanico dalla relazione

$$\bar{\mu} = \frac{e}{2\, m_0 c} \cdot g \cdot \mathbf{M},$$

ove g è un fattore di proporzionalità il cui valore dipende dalla struttura e dal modo di comportarsi delle cariche elementari del sistema. Allora ponendo nella (10) $\Delta E = E_0 - E$ si ha

$$\Delta E = H \mu \cos \theta = H \frac{e}{2\, m_0 c}\, g\, \mathfrak{M} \cos \theta. \qquad (13)$$

Se moltiplichiamo per h, costante del Planck, la frequenza del Larmor (9) otteniamo di nuovo l'energia addizionale del sistema atomico nel campo magnetico a meno di un fattore di proporzionalità che scriveremo nella forma $g\, m_j$

$$\Delta E = \frac{h}{2\, \pi} \cdot \frac{e}{2\, m_0 c} \cdot H\, g\, m_j. \qquad (14)$$

Perchè le due relazioni (13) e (14) rappresentino egual variazione d'energia bisogna che sia

$$\mathfrak{M} \cos \theta = \frac{h}{2\pi} \cdot m_j \qquad (15)$$

$\frac{h}{2\pi} m_j$ *è cioè la componente del momento meccanico nella direzione delle linee di forza del campo magnetico.* Chiameremo m_j *numero quantico di campo.*

Dalle esperienze di Gerlach e Stern sappiamo che il momento magnetico assume nella direzione delle linee di forza del campo solo valori discreti; nella relazione precedente m_j potrà quindi assumere solo una successione di valori compresi fra un massimo e un minimo, nonchè quelli eguali e opposti. Questi valori, così come l'ammontare di g, debbono essere suggeriti dall'esperienza.

Se teniamo conto delle relazioni (13) e (15), la (12) può scriversi come segue

$$E - E' = (E_0 - E_1) + \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2 m_0 c} (g' m'_j - g m_j) H \,. \qquad (16)$$

È uso porre

$$\mu_0 = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2 m_0 c} \qquad (17)$$

Questo momento magnetico prende il nome di *magnetone del Bohr* e ha il valore di $0{,}92 \times 10^{-20}$ erg. gauss^{-1}. Esso è il momento magnetico corrispondente alla precessione del Larmor.

Quindi per l'energia addizionale in campo magnetico di un livello abbiamo dalla (14)

$$\Delta E = \mu_0 H g m_j \,, \qquad (18)$$

e per quella di una data radiazione dalla (16)

$$\Delta (E - E') = \mu_0 H (g' m_j' - g m_j) \qquad (19)$$

ossia per la variazione del suo numero d'onde

$$\Delta \nu' = 4{,}7 \times 10^{-5} H (g' m_j' - g m_j) \text{ cm}^{-1}. \qquad (20)$$

Le (18) (19) e (20) dicono che l'energia addizionale di un livello e di una radiazione e quindi le variazioni del numero d'onde di quest'ultima sono una frazione o un multiplo secondo $(g' m_j' - g m_j)$ dell'energia addizionale, $\mu_0 H$, e del numero d'onde, $4.7 \times 10^{-5} H$, dell'effetto normale.

Il numero delle componenti di scissione sono tante quante le possibilità di passare dai valori m_j agli m_j' dei numeri quantici di campo dei due livelli interessati.
Dall'esperienza si deduce che m_j assume i valori della successione

$$j, (j-1), \ldots\ldots, -(j-1), -j,$$

ove j è il numero quantico interno del livello.

Il corrispondente valore di g è fornito dalla relazione

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}, \tag{21}$$

ove $s = 1/2$ per atomi a un solo elettrone ottico ed l è il numero quantico azimutale. Questo è detto *fattore di scissione* (*Aufspaltungsfaktor*) o *fattore di Landé*, dal nome dell'autore che per la prima volta lo ha introdotto per giustificare le separazioni delle righe nell'effetto Zeeman anomalo. L'espressione (21) non coincide con la forma data dal Landé, ma è quella suggerita dalla moderna meccanica quantica, che è più conforme ai resultati sperimentali. Nel Cap. IX vedremo in quali casi la relazione (21) è valida.

Per il numero quantico di campo m_j' si avranno i valori analoghi dedotti da j' e l', numeri quantici del livello eccitato.

Il numero dei passaggi fra i $(2j+1)$ valori di m_j e i $(2j'+1)$ valori di j' sono $(2j+1)(2j'+1)$. Si potrebbe pensare che altrettante fossero le componenti di separazione dell'effetto Zeeman anomalo. In effetto esse sono in numero molto minore, perchè, come per gli altri numeri quantici, vige pei numeri di campo una legge di selezione. Le transizioni che si verificano sono generalmente solo quelle per cui

$$\Delta m_j = 0, \text{ oppure } \pm 1,$$

cioè sono le stesse che hanno luogo per i numeri quantici interni.

Dall'osservazione resulta inoltre che quelle componenti che provengono dalle transizioni per cui $\Delta m_j = 0$ corrispondono a vibrazioni parallele alla direzione delle linee di forza del campo magnetico. Le altre invece per cui $\Delta m_j = \pm 1$ sono polarizzate circolarmente in un piano ortogonale alla direzione delle linee di forza del campo, e precisamente quelle per cui $\Delta m_j = + 1$ sono destrogire e quelle per cui $\Delta m_j = - 1$ sono levogire.

8. – L'effetto Zeeman anomalo per le righe (^2S—^2P) dei metalli alcalini.

Per verificare i resultati esposti nel paragrafo precedente calcoliamo la figura di scissione dei livelli e delle radiazioni della serie principale dei metalli alcalini. Quanto diciamo per questi vale anche per le radiazioni omologhe dei metalli monovalenti e degli ioni a ugual configurazione elettronica.

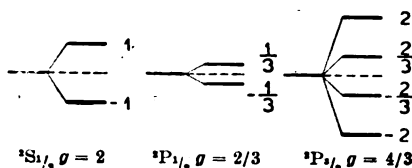



Fig. 137 - La separazione dei livelli ^2S e ^2P in campo debole.

Le righe della serie principale provengono da transizioni ^2S — ^2P. Le costanti caratteristiche dei livelli ^2S e ^2P sono nella Tabella XXXIX.

TABELLA XXXIX.

	l	s	j	g	m_j	$g\,m_j$
^2S	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$1, -1$
^2P	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}$
	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$	$2, \frac{2}{3}, -\frac{2}{3}, -2$

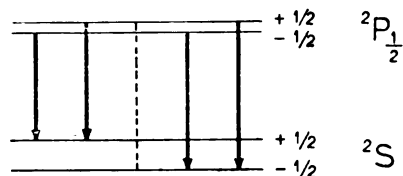
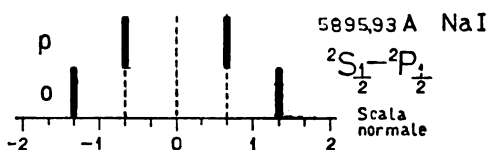
La fig. 137 rappresenta il modo di scissione dei singoli livelli in unità dell'effetto normale secondo la (18).

Ora la riga $^2S_{1/2} - {^2P_{1/2}}$ dà luogo alle combinazioni

$$\begin{array}{ccc} ^2P & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ & & \\ ^2S & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{array}$$

di cui due corrispondenti a $\Delta m_j = 0$ e due a $\Delta m_j = \pm 1$. Le scissioni per cui $\Delta m_j = 0$ sono quindi in unità dell'effetto normale

$$m_j' g' - m_j g = \pm \left(\frac{1}{3} - 1\right) = \mp \frac{2}{3}$$

e corrispondono a due righe simmetriche rispetto alla posizione originale della riga con vibrazione del vettore luminoso nella direzione del campo.

Le transizioni per cui $\Delta m_j = \pm 1$ danno le due componenti

$$m_j' g' - m_j g =$$
$$= \pm \left(\frac{1}{3} + 1\right) = \pm \frac{4}{3}$$

simmetriche e polarizzate circolarmente.

Fig. 138 - La scissione della riga D_1 del sodio in campo debole e le transizioni che generano le singole componenti.

La fig. 138 rappresenta schematicamente la posizione reciproca delle componenti di una delle due righe del doppietto della serie principale dei metalli alcalini.

Per l'altra riga $^2S_{1/2} - {^2P_{3/2}}$ abbiamo le combinazioni

$$\begin{array}{ccccc} ^2P & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ & & & & \\ ^2S & & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \end{array}$$

Di queste due danno radiazioni polarizzate linearmente, $\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}$ e con separazione

$$m_j'g' - m_j g = \pm\left(\frac{2}{3} - 1\right) = \mp\frac{1}{3}$$

Invece le componenti $\pm\frac{1}{2} \rightarrow \mp\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}$ sono polarizzate circolarmente e hanno separazione

$$m_j'g' - m_j g = \pm\left(\frac{2}{3} + 1\right) = \pm\frac{5}{3}$$

$$m_j'g' - m_j g = \pm(2 - 1) = \pm 1$$

Il resultato è nella fig. 139.

Le due righe gialle del sodio, 5896 e 5890 A, in campo magnetico danno appunto un quartetto e un sestetto rispettivamente con le polarizzazioni indicate.

Tutte le righe della serie principale si comportano come queste due.

Mentre cioè le componenti di uno stesso multipletto presentano decomposizione diversa in campo magnetico, i membri di una stessa serie danno luogo a scomposizione identica a quella di uno dei componenti della serie. Infatti il momento magnetico dell'atomo non dipende dal numero quantico totale, ma dal numero quantico interno e in maniera meno esplicita da quello azimutale e dal fattore s (a causa del fattore g), che sono gli stessi per tutti i membri di una stessa serie.

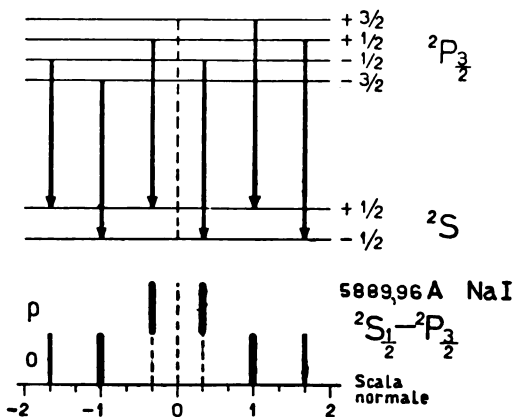



Fig. 139 - La scissione della riga D_2 del sodio in campo debole e le transizioni che generano le singole componenti.

In modo analogo potremmo calcolare il tipo delle scissioni pei livelli che sono connessi all'emissione delle righe delle altre serie dei metalli alcalini e atomi simili.

9. – L'effetto Zeeman normale.

Nel § 7 abbiamo studiato l'azione del campo magnetico sul momento atomico senza tener conto esplicitamente che esso resulta dalla composizione dei due momenti propri dell'elettrone ottico: quello della sua rotazione e quello del moto orbitale.

Studiamo ora l'azione del campo magnetico sopra questi due momenti ammettendo che, per cause per ora imprecisate, ma di cui ci occuperemo in seguito (Cap. IX, § 4) essi non si compongano in un momento resultante. Allora essi si orienteranno nel campo in maniera indipendente, e in maniera indipendente precederanno intorno alle linee di forza. Ognuno di essi porterà un proprio contributo all'espressione dell'energia del livello atomico che determinano. Quindi in campo magnetico di intensità H si avrà

$$E = E_0 - \mu_l H \cos\theta_l - \mu_s H \cos\theta_s \tag{22}$$

se μ_l e μ_s sono i momenti magnetici del moto orbitale e quello della rotazione elettronica, mentre θ_l e θ_s sono gli angoli che essi formano con la direzione delle linee di forza del campo.

Per μ_l e μ_s varrà sempre la relazione (4) fra momento magnetico e meccanico, e per quanto abbiamo visto nei §§ 1 e 2 di questo capitolo sarà $g = 1$ pel moto orbitale e $g = 2$ per la rotazione elettronica.

Allora, quantizzando le energie in campo magnetico dei due moti, come abbiamo fatto nel § 7, si ottiene

$$\mu_l \cos\theta_l = \mu_0\, m_l \ ; \ \mu_s \cos\theta_s = \mu_0\, 2\, m_s \,.$$

Quindi l'energia totale del livello in campo magnetico è

$$E = E_0 - \mu_0 H (m_l + 2\, m_s) = E_0 - \mu_0 H\, m \tag{23}$$

se E_0 è la sua energia fuori campo e se $m = m_l + 2\, m_s$ costituisce il numero quantico di campo del livello atomico nel presente caso.

Se il secondo livello a cui la radiazione è connessa avesse gli stessi momenti dei moti orbitali e della rotazione elettronica del primo livello e questi si orientassero sempre allo stesso modo nello spazio, l'effetto Zeeman non esisterebbe mai.

Poniamo E' l'energia fuori campo del secondo livello, m_l' e m_s' i numeri quantici in campo magnetico del suo moto orbitale e della sua rotazione elettronica ed m' il numero quantico di campo; l'energia in campo magnetico del livello considerato è allora

$$E' = E_1 - \mu_0 H \,(m_l' + 2\, m_s') = E_1 - \mu_0 H\, m' \,. \qquad (24)$$

All'atto dell'emissione si avranno le variazioni d'energia date dalla relazione

$$E - E' = (E_0 - E_1) + \mu_0 H\, (m' - m)$$

Se l è il numero quantico azimutale del primo livello, diamo a m_l tutti i valori della successione l, $(l-1)$, ...,$-(l-1)$, $-l$; mentre m_s prende, nel caso di un atomo a un solo elettrone ottico, solo i valori $\pm \frac{1}{2}$. Per atomi a più elettroni ottici diremo invece che m_s assume i valori della successione di numeri da s a $-s$, che differiscono di una unità l'uno dall'altro. Allora m assume i valori

$$(l+1),\ l,\ (l-1)\,, \ldots\ldots\ -(l-2),\ -(l-1)\,,$$

quando $m_s = \frac{1}{2}$, e

$$(l-1)\,,\ (l-2)\,, \ldots\ldots\ -(l-1)\,,\ -l,\ -(l+1),$$

quando $m_s = -\frac{1}{2}$.

Il numero m' prende naturalmente gli analoghi valori che si deducono da l' nello stesso modo.

I due livelli si scindono quindi in $2\,(2\,l + 1)$ e $2\,(2\,l' + 1)$

livelli diversi rispettivamente. Le transizioni con radiazione fra di essi sono però solo quelle cui vale la legge di selezione

$$\Delta m = 0 \ , \ \pm 1$$

Si vede allora che le numerose transizioni per cui è $\Delta\ m = 0$ in campo magnetico hanno tutte l'energia addizionale

$$\Delta E = 0 \ ;$$

mentre tutte quelle per cui è $\Delta\ m = \pm 1$ hanno una energia addizionale

$$\Delta E = \pm \mu_0 H \ .$$

Tutte le radiazioni possibili cioè o cadono sulla riga originale non spostata vibrando parallelamente all'asse ($\Delta m = 0$); oppure cadono a destra o a sinistra di questa a una distanza eguale a quella predetta dalla precessione del Larmor, compiendo una vibrazione circolare.

In queste condizioni cioè la riga considerata si scinde nel tripletto normale. L'effetto normale si presenta dunque quando i momenti del moto orbitale e della rotazione elettronica precedono intorno alle linee di forza del campo magnetico in maniera indipendente l'uno dall'altro. Vedremo nel § 4 del Cap. IX a quale condizione deve soddisfare il campo magnetico esterno, perchè questo avvenga.

10. – L'effetto Zeeman normale per le righe della serie principale dei metalli alcalini.

Illustriamo questi resultati con la serie principale dei metalli alcalini: $^2S - {}^2P$.

Pel livello ^2S è $m_l = 0$, perchè $l = 0$ e $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Il numero quantico di campo $m = m_l + 2m_s$ può assumere quindi solo i valori ± 1. Il livello ^2S in queste condizioni si scinde in due livelli a separazione normale (fig. 140).

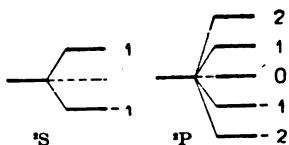
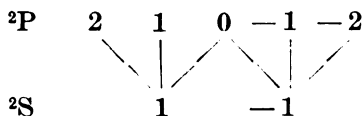



Fig. 140 - La separazione dei livelli ²S e ²P in campo forte.

Per il livello ^2P invece si ha

$m_l' = 1, 0, -1$. Il numero quantico di campo dell'atomo prende allora i valori $2, 1, 0, -1, -2$, e il livello ^2P si scinde come indica la fig. 140.

Le transizioni possibili fra i livelli ^2S e ^2P sono

Ne segue per le variazioni del numero quantico di campo

$$\pm 2 \mp 1 = \pm 1 \qquad \pm 1 \mp 1 = 0 \qquad 0 \mp 1 = \mp 1$$

e quindi la separazione delle righe è

$$\Delta \nu' = 0 \qquad \text{quando } \Delta m = 0$$
$$\Delta \nu' = \pm 4{,}7 \times 10^{-5} \cdot H, \quad \text{quando } \Delta m = \pm 1$$

con le polarizzazioni delle righe che corrispondono a quelle sperimentali (fig. 141).

Il doppietto della serie principale del litio presenta appunto la scomposizione in tre componenti normali, come vogliono le condizioni su cui è fondata la presente interpretazione dell'effetto normale (Tav. XII, n. 4, *a*).

11. – La coordinazione dei livelli normali agli anomali.

La scissione delle righe spettrali in un tripletto è la forma limite dell'effetto Zeeman anomalo quando l'intensità del campo cresce. Questo dimostrano le esperienze eseguite da Paschen e Back.

Ora l'effetto Zeeman normale dipende in prevalenza da j, l'altro esclusivamente dai numeri quantici l ed s dei livelli a cui sono connesse le radiazioni. Ricordiamo che la presenza di un numero quantico interno j denota che lo stato energetico classificato da l è multiplo (presso i metalli alcalini che hanno serie di doppietti è infatti $j = l \pm \frac{1}{2}$). Quando j non ha più valore pratico è segno che il livello l non è scisso in componenti o lo è in maniera trascurabile.

Le righe che connettono i livelli scissi hanno intensità diversa, dipendente dalle probabilità di passaggio fra i livelli a diverso j. Quando i livelli non sono più scissi la riga che li connette si troverà nel punto indicato dal baricentro delle intensità delle componenti da cui proviene. Infatti in questo caso la probabilità della transizione è la media delle probabilità separate.

Se l'effetto Zeeman da anomalo diviene normale intanto è da supporre che il campo distrugga la separazione naturale delle componenti del multipletto che si considera. Il tripletto che si ottiene alla fine si disporrà intorno al baricentro delle radiazioni che costituiscono il multipletto originale.

Ci possiamo ora domandare in quali termini normali vanno col crescere del campo magnetico i termini dell'effetto anomalo.

Ricordiamo che l'effetto Zeeman anomalo resulta dalla composizione di termini contradistinti dai numeri m_j che, per essere $j = l + s$, resultano da $m_l \pm m_s$. Invece i termini normali resultano dalla combinazione di numeri quantici $m = m_l \pm 2\, m_s$. La corrispondenza dei termini in cui i livelli si scindono sarà stabilita dall'eguaglianza dei valori m_l ed m_s che compaiono nelle espressioni di m_j ed m.

Nella Tabella XL e nella fig. 141 è rappresentata la coordinazione dei livelli in cui si scindono i termini ^{2}S e ^{2}P in campo debole e campo forte.

TABELLA XL.

m_l	1		0		-1	
m_s	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$m_j = m_l + m_s$ (S)			$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$		
$m = m_l + 2m_s$ (S)			1	-1		
$m_j = m_l + m_s$ (P)	$\frac{3}{2}$	$\boxed{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}$	$\boxed{-\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$
$m = m_l + 2m_s$ (P)	2	$\boxed{0}$	1	$\boxed{-1}$	0	-2

I livelli $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ di ^2S in campo debole vanno nei $+1$ e -1 del campo forte. Quelli di $^2P_{1/2}$ vanno in 0 e -1, quelli di $^2P_{3/2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{3}{2}$ vanno rispettivamente in 2, 1, 0, -2.

Fig. 141 - La coordinazione dei livelli nel passaggio da campo debole a campo forte. Le transizioni rappresentate danno luogo alle componenti del tripletto.

Per riconoscere dalla coordinazione dei livelli quella delle radiazioni è anche consigliabile l'uso dello schema della fig. 142. I punti neri rappresentano i livelli in campo forte di ^2S e ^2P; quelli bianchi i livelli in campo debole. Essi sono congiunti fra loro da linee unite che rappresentano i passaggi possibili in campo forte

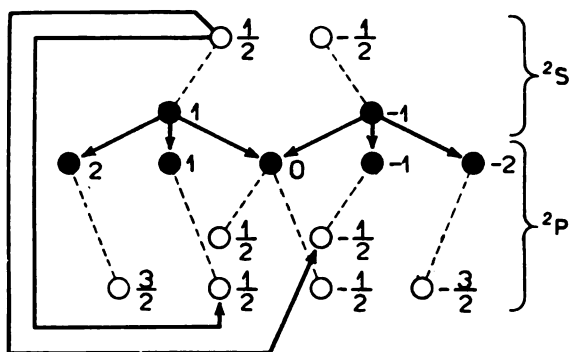



Fig. 142 - Schema per riconoscere la coordinazione delle radiazioni degli effetti normali e anomali (Z. Ollano, Nuovo Cimento, VII, n. 1, 1930).

e tratteggiate che indicano la coordinazione dei livelli secondo la Tabella XL.

La transizione di campo debole $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ fra i livelli

$^2S\,^1/_2 - {}^2P\,^3/_2$, in campo forte cade sulla riga non spostata del tripletto. In questo caso il poligono coi vertici in $\left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +1, +1, +\frac{1}{2}\right)$ si chiude.

La transizione $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ fra i livelli $^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$ dà luogo a una radiazione la cui intensità decresce al crescere del campo e mentre il suo spostamento aumenta. In questo caso il poligono coi vertici in $\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1, -1, -\frac{1}{2}\right)$ rimane aperto.

In modo analogo si può seguire la coordinazione delle altre radiazioni dell'effetto anomalo delle due righe $^2S - {}^2P$ in quelle del tripletto e giustificare così lo schema dell'effetto Paschen Back della fig. 135.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

S. J. BARNETT: *The Angular Momentum of the Elementary Magnet*. Bulletin of the National Research Council, Washington, 1922.

E. C. STONER: *Magnetism and Atomic Structure*. London 1926.

W. SUCKSMITH: *The Gyromagnetic Effect for Paramagnetic Substances*. « Proceedings of the Royal Society A » I) Vol. 128, p. 276, 1930 e II) vol. 133, p. 179, 1931.

W. H. RODEBUSCH: *Molecular Rays*. Review of Modern Physics, vol. 3, p. 392, 1931.

R. G. H. FRASER: *Molecular Rays*. Cambridge, 1931.

P. ZEEMAN: *Researches in Magneto-Optics*. London, 1913.

E. BACK: *Die experimentelle Grundlagen des Zeemaneffektes*. Physikalische Zeitschrift, 26, p. 833, 1925.

E. BACK e A. LANDÉ: *Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien*. Berlin, 1925.

Descrizione della Tavola XII - Effetti Zeeman.

1. – Spettro del ferro (scintilla in aria) da 3768 A fino a 3735 A. Questa vecchia fotografia (1897) presenta solo tripletti e pseudotripletti.

2. – Le righe D_2 e D_1 di NaI in assorbimento. Sono separati gli stati di polarizzazione

D_2 5889,96 3s $^2S_{1/2}$ — 3p $^2P_{3/2}$. Tipo della scissione: (0,33) **1,00** 1,67

D_1 5895,93 3s $^2S_{1/2}$ — 3p $^2P_{1/2}$ (0,67) 1,33

La linea mediana delle due scissioni è la linea d'assorbimento del fondo continuo della luce dell'arco.

3. – 7422,16 ZnI 4p $^3P_1$ — 5s $^3S_1$. Tipo della scissione (0,50) 1,50 2,00. Al di sotto sono gli stati di polarizzazione separati.

4. – 6707,85 LiI 2s $^2S_{1/2}$ — 2p $^2P_{1/2,\ 3/2}$. La riga rossa del litio in assorbimento senza campo magnetico. Essa consiste di un doppietto con componenti la cui distanza è di 0,14 A.

4 *a*). – Il doppietto in campo magnetico forte si scinde in un tripletto normale. Effetto Paschen-Back completo.

5. – 4680,20 ZnI 4p $^3P_0$ — 5s $^3S_1$ (0,00) 2,00

6. – 4722,16 ZnI 4p $^3P_1$ — 5s $^3S_1$ (0,50) 1,50 2,00

7. – 4810,53 ZnI 4p $^3P_2$ — 5s $^3S_1$ **(0,00)** (0,50) **1,00** 1,50 2,00

8. – 4765,73 KrII 5s $^4P_2$ — 5p $^4D_3$ **(0,15⁵)** (0,46) **0,76** 1,07 1,38 1,69

8 *a*). – Diagramma della riga precedente che è stato ottenuto con un fotometro di Zeiss.

9. – 4289,72 CrI $^7S_3$ — $^7P_2$ **(0,00)** (0,33) (0,67) **1,33** 1,67 2,00 2,33 2,67.

10. – 4254,34 CrI $^7S_3$ — $^7P_4$ **(0,00)** (0,25) (0,50) (0,75) **1,00** 1,25 1,50 1,75 2,00 2,25 2,50.

11. – 4292,92 KrII 5s $^4P_2$ — 5p $^4D_2$ (0,14) **(0,43)** 1,12 **1,39** 1,67.

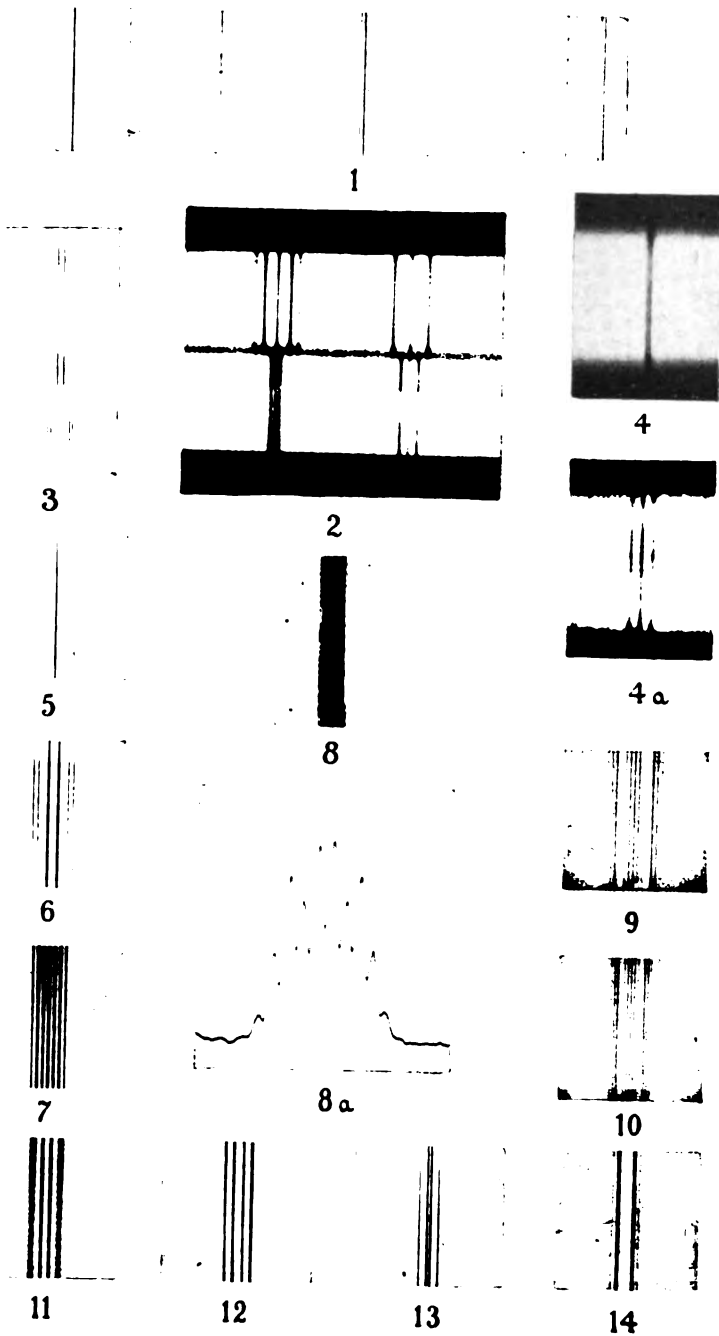
12. – 4680,41 KrII 5s $^2P_1$ — 5p $^2S_1$ (0,41) 1,09.

13. – 4764,89 AII 4s $^2P_1$ — 4p $^2P_2$ **(0,28)** 0,95⁵ **1,52⁵**.

14. – 4726,91 AII 4s $^2P_2$ — 4p $^2D_2$ (0,24) **(0,65)** 0,69 **1,12** 1,54.

Le scissioni sono date in unità dell'effetto Zeeman normale. Fra parentesi sono le righe polarizzate parallelamente al campo. Il carattere neretto indica la riga più intensa del gruppo.

Le fotografie sono state ottenute nel *Laboratorio* “*Physica*„ di Amsterdam diretto da P. Zeeman.

EFFETTI ZEEMAN

CAPITOLO IX.

IL MODELLO VETTORIALE DELL'ATOMO

a) Il modello per l'atomo a un solo elettrone ottico.

1. – Il significato dei numeri quantici *l*, *s*, *j*.

Nei capitoli VI e VII abbiamo introdotto in maniera puramente formale i numeri quantici l, $s = \frac{1}{2}$ e $j = l \pm s$, che classificano i livelli energetici interni di tutti gli atomi e quelli esterni degli atomi a un solo elettrone ottico. Nel capitolo VIII abbiamo messo in evidenza che all'atomo spettano tre *momenti magnetici*: quello del *moto orbitale* dell'elettrone ottico, quello della *rotazione elettronica* e un *momento*

proprio dell'atomo come insieme, che resulta presumibilmente dalla composizione dei due.

Già si è visto che a questi momenti sono da associare appunto i numeri quantici enumerati: per essi infatti si giustifica la scissione dei livelli sotto l'azione del campo magnetico nell'effetto Zeeman anomalo e in quello normale.

Ci proponiamo qui di approfondire il modo di questa associazione. Da essa deriva il cosidetto *modello vettoriale* dell'atomo, che è tutto quanto concede alla modellistica la moderna visione dei fenomeni intraatomici e che fin qui sembra inevitabile, perchè rende ancora troppi servigi alla spettroscopia.

I vettori atomici che si considerano sono quelli che rappresentano *i momenti delle quantità di moto (quantità di moto areale o momenti angolari)*, che sono proporzionali ai tre momenti magnetici citati. I resultati a cui per essi si perviene, completati dalle correzioni numeriche non intuitive che fornisce la meccanica quantica nuova, permettono di trattare il problema atomico senza seguire da vicino i complicati moti elettronici anche presso atomi complessi.

Chiamiamo **J** il momento meccanico totale dell'atomo, **L** quello del moto orbitale ed **S** il momento della rotazione elettronica.

Per la relazione (15) del Cap. VIII, § 7 possiamo scrivere, se $\mathfrak{J}_H$ è la componente del momento meccanico nella direzione delle linee di forza del campo magnetico H,

$$\mathfrak{J}_H = \mathfrak{J} \cos \theta = \frac{h}{2\pi} \cdot m_j$$

L'esperienza insegna che m_j può assumere uno dei valori

$$j, \ (j-1), \ \ldots\ldots, \ -(j-1), \ -j \, .$$

Il numero quantico interno j è dunque da associare al momento meccanico totale **J** dell'atomo.

Circa il modo di questa associazione l'intuizione suggerisce la relazione semplice

$$\mathfrak{J} = \frac{h}{2\pi} \cdot j$$

per la quale la misura del momento meccanico resulta direttamente proporzionale al numero quantico interno. Tuttavia la moderna meccanica quantica dimostra invece che la relazione corretta è la seguente [1]

$$\mathfrak{J} = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{j(j+1)} = \frac{h}{2\pi} J . \qquad (1)$$

Per gli altri due momenti abbiamo pure durante lo studio dell'effetto Zeeman normale (Cap. VIII, § 9, form. 22′) trovato che è

$$\mathfrak{L}_H = \frac{h}{2\pi} m_l \quad \text{pel moto orbitale}$$

$$\mathfrak{S}_H = \frac{h}{2\pi} m_s \quad \text{per la rotazione elettronica}$$

e che nelle relazioni precedenti m_l può assumere i valori l, $l-1$, ..., $-(l-1)$, $-l$, mentre m_s sarà s, $(s-1)$, ..., $-(s-1)$, $-s$, ossia, poichè nei casi fin qui considerati $s = \frac{1}{2}$, è $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

Anche di qui si ricava quindi che l, numero quantico azimutale diminuito di una unità, deve associarsi al momento del moto orbitale e sarà

$$\mathfrak{L} = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{l(l+1)} = \frac{h}{2\pi} L . \qquad (2)$$

Il numero quantico s deve invece essere associato al momento meccanico della rotazione elettronica mediante la relazione

$$\mathfrak{S} = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{s(s+1)} = \frac{h}{2\pi} S . \qquad (3)$$

Le grandezze L, S, J nella composizione dei relativi vet-

---

[1] In rondo indichiamo le grandezze dei vettori **J**, **L**, **S**; in corsivo ordinario i loro valori divisi pel fattore comune $\frac{h}{2\pi}$. Per semplicità useremo generalmente in seguito J, L, S in luogo di $\mathfrak{J}$, $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{S}$.

tori **L**, **S**, **J** sono proporzionali alle misure dei tre lati di un triangolo; dovrà quindi esser sempre soddisfatta la condizione

$$L - S \leq J \leq L + S.$$

Sostituendo le (1) (2) (3) nella precedente, poichè $\sqrt{j\,(j+1)}$, $\sqrt{l\,(l+1)}$, $\sqrt{s\,(s+1)}$ differiscono di poco da j, l, s si avrà la condizione a cui debbono soddisfare i numeri quantici

$$l - s \leq j \leq l + s. \tag{4}$$

Il numero quantico interno j può prendere tutti i valori interi, o quelli frazionari col denominatore 2, che sono compresi fra $l - s$ e $l + s$ e che differiscono l'uno dall'altro di un'unità.

Questa è la ragione per cui presso gli elementi a un solo elettrone ottico abbiamo trovato che (Cap. VI, § 5)

$$j = l \pm \frac{1}{2}.$$

2. – L'orientazione dei vettori L ed S presso gli atomi a un solo elettrone ottico. Il numero g.

Il momento magnetico della rotazione elettronica, associato con **S**, si trova nel campo magnetico creato dal moto orbitale associato con **L**. Quindi **S** ruota intorno ad **L** con

Fig. 143.

frequenza determinata. Ad ogni istante tuttavia **J** è la somma vettoriale di **L** ed **S** (fig. 143).

Dal triangolo che ha per lati J, L ed S ricaviamo per un semplice teorema di trigonometria piana

$$\cos\,(LS) = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2\,L\,S}. \tag{5}$$

Sostituiamo a J, L, S i loro valori espressi in numeri quantici, abbiamo

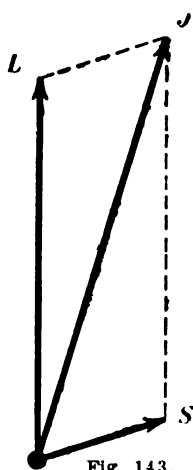
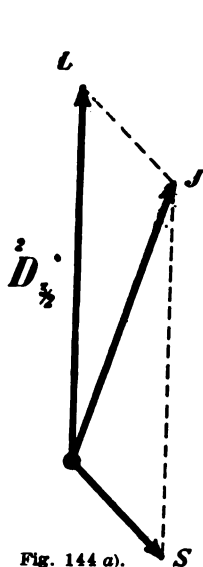
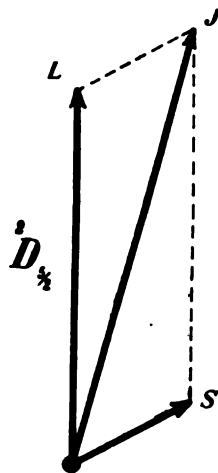
$$\cos\,(LS) = \tag{5'}$$
$$= \frac{j\,(j+1) - l\,(l+1) - s\,(s+1)}{2\sqrt{l\,(l+1)\,s\,(s+1)}}.$$

Per rendere visibile il modello vettoriale dell'atomo calcoliamo il valore di cos (SL) pei livelli ^2S, ^2P, ^2D ^2F, di un sistema atomico a un solo elettrone ottico. Otterremo i valori elencati nella Tab. XLI e quindi per ^2D per es. gli schemi delle figg. 144 *a*) e 144 *b*).

Fig. 144 *a*). Fig. 144 *b*).

Si vede che la duplicità dei livelli dipende dalle due posizioni che S può assumere rispetto ad L.

Solo pel livello ^2S la posizione di S è indeterminata, qualunque sia il suo valore. I livelli per cui $l = 0$ (tipo S) sono quindi sempre semplici.

In campo magnetico debole, per la $\mathfrak{J}_H = \mathfrak{J} \cos (JH)$, si ha

$$\cos (JH) = \frac{m_j}{\sqrt{j\,(j+1)}}.$$

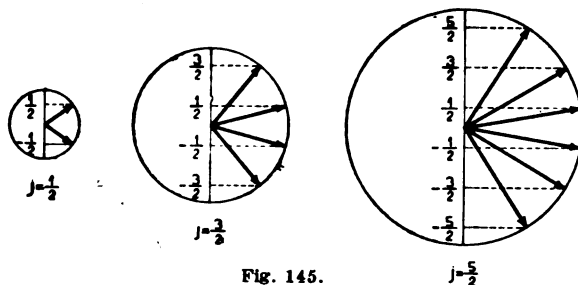



Fig. 145.

Quando $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ avremo le disposizioni di J rispetto alla direzione delle linee di forza del campo magnetico H date dalla fig. 145, in cui il raggio dei cerchi è proporzionale a $\sqrt{j\,(j+1)}$.

In campo forte si dovrà rappresentare separatamente l'orientazione dei vettori S ed L, che sarà data dalle relazioni

$$\cos(SH) = \frac{m_s}{\sqrt{s(s+1)}} \quad \text{e} \quad \cos(LH) = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}.$$

TABELLA XLI.

	l	j	cos (SL)	(SL)
^{2}S	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
^{2}P	1	$\frac{1}{2}$	−0,816	144° 42′
		$\frac{3}{2}$	0,408	65° 54′
^{2}D	2	$\frac{3}{2}$	−0,71	135° 14′
		$\frac{5}{2}$	0,47	62°
^{2}F	3	$\frac{5}{2}$	−0,67	137° 56′
		$\frac{7}{2}$	0,5	61° 58′

Anche nella fig. 146 i raggi dei cerchi sono rispettivamente proporzionali a $\sqrt{s(s+1)}$ e $\sqrt{l(l+1)}$.

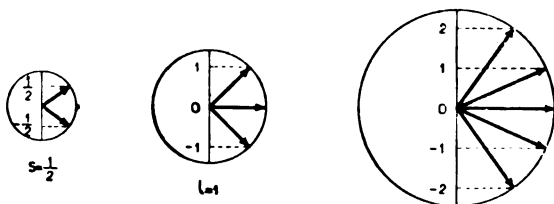



Fig. 146.

Si vede che i vettori meccanici non sono mai paralleli alla direzione del campo magnetico.

Abbiamo detto che ad ogni istante **J** è la somma vettoriale di **S** ed **L** e che d'altra parte il momento magnetico

corrispondente al vettore S si trova nel campo creato dal moto orbitale: quindi pel teorema del Larmor esso compirà una precessione intorno ad L. Allora se esiste un campo magnetico H che lascia sussistere il vettore resultante J, questo precederà intorno alle linee del campo trascinando con sè S ed L. Così si giustifica la forma del fattore di scissione g, introdotto dal Landé:

$$g = 1 + \frac{j\,(j+1) + s\,(s+1) - l\,(l+1)}{2\,j\,(j+1)} \quad (6)$$

Per le relazioni (1) (2) e (3), la precedente può scriversi come segue

$$g = 1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2\,J^2}$$

Ma essendo

$$\cos\,(JS) = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2\,J\,S}$$

si ha

$$g = 1 + \frac{S}{J}\cos\,(JS)$$

Poniamo $(JH) = \theta$, si avrà

$$\cos\theta = \frac{\mathfrak{J}_H}{\mathfrak{J}} = \frac{m_j}{J}$$

ed allora

$$m_j = J\cos\theta$$

e

$$g\,m_j = \cos\theta\,\{J + S\cos\,(JS)\}$$

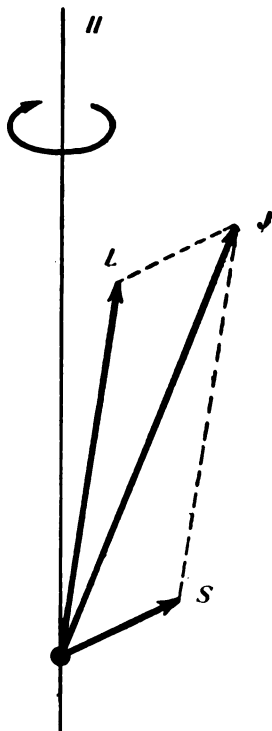
Fig. 147.

La separazione specifica dell'effetto Zeeman anomalo (per $H = 1$) è

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{e}{2\,m_0 c}\cdot g\,m_j\,,$$

quindi

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{e}{2\,m_0 c}\,(J\cos\theta + S\cos\,(JS)\cdot\cos\theta)\,. \quad (7)$$

Ora con centro in O tracciamo la sfera di raggio unitario che taglia i vettori J, L, S e la direzione delle linee di forza del campo magnetico H nei punti J, L, S e H (fig. 148). La punteggiata rappresenta un

meridiano fisso rispetto al quale il piano di H e J forma a un dato istante l'angolo φ. Dal triangolo sferico HJS si ricava

$$\cos(SH) = \cos\theta \cdot \cos(JS) + \operatorname{sen}\theta \cdot \operatorname{sen}(JS) \cdot \cos(\widehat{HJS}) \tag{8}$$

J precede intorno ad L, quindi $\cos(\widehat{HJS})$ in un intero periodo passa da $\underline{1}$ a $\underline{-1}$ [1]. In media è quindi $\overline{\cos(HJS)} = 0$. Allora, se $\overline{\cos(SH)}$ è il valore medio di $\cos(SH)$, si ha

Fig. 148.

$$\overline{\cos(SH)} = \cos\theta \cdot \cos(JS) \tag{8'}$$

D' altra parte a un dato istante

$$J\cos\theta = L\cos(LH) + S\cos(SH)$$

e in media per tutto un periodo

$$J\cos\theta = L\,\overline{\cos(LH)} + S\,\overline{\cos(SH)}$$

Sostituendo questa e la (8′) nella (7), si ha

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{e}{2m_0c}\left(L\,\overline{\cos(HL)} + 2S\,\overline{\cos(SH)}\right)$$

e, tenendo presente la

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{e}{2mc}\cdot gJ\cos\theta\,,$$

si ricava

$$g = \frac{L\,\overline{\cos(LH)} + 2S\,\overline{\cos(SH)}}{J\cos\theta} = \frac{\mathfrak{L}_H + 2\,\mathfrak{S}_H}{\mathfrak{J}_H}\,. \tag{9}$$

Il fattore g dipende dunque appunto dalla composizione dei due vettori **L** ed **S**, che con **J** precedono intorno al campo e intanto compiono una precessione l'uno intorno all'altro.

Se trascuriamo la rotazione elettronica, cioè poniamo $\mathfrak{S}_H = 0$, si ha $\mathfrak{J}_H = \mathfrak{L}_H$, quindi dalla precedente resulta

$$g = 1\,.$$

Se invece teniamo conto della sola rotazione elettronica, trascurando il moto orbitale, è $\mathfrak{L}_H = 0$, $\mathfrak{J}_H = \mathfrak{S}_H$, e

$$g = 2\,.$$

---

[1] Pei limiti entro i quali questo calcolo è valido vedere § 4 di questo capitolo.

3. – La separazione naturale dei livelli a egual numero quantico azimutale.

La separazione in doppietti dei livelli di un atomo a un solo elettrone ottico ha origine analoga a quella della separazione dei livelli energetici in campo magnetico. Essa è cioè dovuta ai due valori dell'energia addizionale che acquista il livello in seguito alle due diverse orientazioni che il vettore **S** assume rispetto al campo magnetico determinato dal moto dell'elettrone sopra la sua orbita.

Calcoliamo l'energia del vettore **S** rispetto al vettore **L**. Da questa si dedurrà la misura della separazione naturale dei livelli a ugual numero quantico azimutale.

L'elettrone rotante, orientato in un campo di intensità H, assume l'energia addizionale

$$\Delta E = -\mu_s H \cos(LS), \tag{10}$$

se H ha la direzione di **L**. Nella precedente è

$$\mu_s = \frac{e}{m_0 c} \cdot \frac{h}{2\pi} S. \tag{11}$$

Noi possiamo pensare il nucleo fermo e l'elettrone che si sposta intorno ad esso sulla sua orbita, oppure possiamo pensare l'elettrone fermo e il nucleo che percorre una traiettoria intorno all'elettrone. È appunto il campo magnetico H creato dal nucleo nel punto in cui si trova l'elettrone che dobbiamo calcolare per determinare il valore della (10).

Se la carica nucleare efficace è $(Z-\sigma)\cdot e$, se r è la distanza dell'elettrone dal nucleo e v la sua velocità, per la legge di Biot e Savart, abbiamo

$$H = -\frac{(Z-\sigma)\; e \cdot v \cdot \operatorname{sen}(vr)}{c \cdot r^2}, \tag{12}$$

o anche, moltiplicando e dividendo per $r m_0$,

$$H = -\frac{(Z-\sigma)\cdot e}{c\, m_0\, r^3} \cdot r m_0 \cdot v \operatorname{sen}(vr).$$

Il momento angolare dell'elettrone è

$$r \cdot m_0 v \cdot \operatorname{sen}(vr) = \frac{h}{2\pi} L,$$

quindi

$$H = -\frac{e}{c\, m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{Z-\sigma}{r^3} \cdot L\,. \qquad (13)$$

Ora $\frac{1}{r^3}$ non è costante che nel caso di un orbita circolare; in generale $\frac{1}{r^3}$ in un intero periodo varia e bisognerà sostituire a $\frac{1}{r^3}$ il suo valor medio. Nella meccanica quantica si dimostra che se $(Z-\sigma)$ è costante, cioè l'orbita non è penetrante nel residuo atomico, il valor medio di $\frac{(Z-\sigma)}{r^3}$ per un periodo è

$$\frac{Z-\sigma}{\overline{r^3}} = \frac{64\, \pi^6\, m_0^3\, e^6\, (Z-\sigma)^3}{h^6\, n^3\, l\,(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}. \qquad (14)$$

Quindi il valor medio dell' intensità del campo magnetico nel punto dove si trova l'elettrone ottico è

$$\overline{H} = -\frac{32\, \pi^5\, m_0^2\, e^7}{h^5\, c} \cdot \frac{(Z-\sigma)^4}{n^3\, l\,(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)} \cdot L \qquad (15)$$

e l'energia addizionale media per sostituzione nella (10) resulta

$$\overline{\Delta E} = \frac{16\, \pi^4\, m_0\, e^8}{h^4\, c^2} \cdot \frac{(Z-\sigma)^4}{n^3\, l\,(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)} \cdot L S \cos(LS)\,. \qquad (16)$$

Secondo L. H. Thomas questa relazione va corretta introducendo il fattore $\frac{1}{2}$, dipendente da una precessione

di origine relativistica dell'asse dell'elettrone rotante. Quindi

$$\overline{\Delta E} = \frac{8\pi^4 m_0 e^8}{h^4 c^2} \cdot \frac{(Z-\sigma)^4}{n^3 l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)} \cdot L\,S \cos(LS). \quad (17)$$

Poniamo

$$R = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{c h^3} = 109737 \text{ cm}^{-1} \text{ (costante del Rydberg)},$$

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{h c} = 7{,}28.10^{-3} \text{ (costante relativistica del Sommerfeld)}.$$

Il coefficiente della (17) è equivalente a $\alpha^2 \cdot h c R$. Quindi

$$\overline{\Delta E} = \frac{\alpha^2 R h c (Z-\sigma)^4}{n^3 l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)} \cdot L\,S \cos(LS). \quad (18)$$

Quindi, introducendo per $L\,S \cos(LS)$ il valore che si ricava dalle (5) (5') col sostituire per J, L, S le note espressioni in funzione dei numeri quantici, abbiamo

$$\overline{\Delta E} = \frac{\alpha^2 R h c (Z-\sigma)^4}{n^3 l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)} [j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)], \quad (19)$$

che è l'espressione dell'energia dovuta alla rotazione elettronica già introdotta nel § 10 del Cap. VI (form. 17 e 18) e nel § 2 del Cap. VII (form. 4) per i livelli di un atomo a un solo elettrone ottico e per quelli interni all'atomo.

Negli stessi paragrafi abbiamo già visto come, facendo la differenza fra le due espressioni di $\overline{\Delta E}$ corrispondenti a livelli a diverso numero quantico interno, si ottiene la formula di separazione verificata dal Sommerfeld nella regione dei raggi X e da Millikan e Bowen nella regione ottica per atomi a un solo elettrone ed orbite non penetranti.

Quando l'orbita è penetrante, oltre $\frac{1}{r^3}$, anche $(Z-\sigma)$ non

è costante e si dimostra che in media è

$$\overline{\frac{Z-\sigma}{r^3}} = \frac{64\,\pi^6\, m_0^3\, e^6\, Z_e^2\, Z_i^2}{h^6\, n^{*3}\, l\,(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}, \tag{20}$$

ove Z_i è la carica nucleare efficace media durante il tempo in cui l'elettrone penetra nel residuo atomico, mentre Z_e è la carica nucleare efficace media durante il tempo in cui l'elettrone sta all'esterno del residuo atomico; n^* è il numero quantico totale effettivo (Cap. VI, § 9).

Per sostituzione nella (13) e seguendo calcolo simile a quello già eseguito, si perviene alla relazione

$$\overline{\Delta E'} = \frac{\alpha^2\, R\, h\, c\, Z_e^2\, Z_i^2}{n^{*3}\, l(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)} \cdot L\, S \cos (LS). \tag{21}$$

Da questa in modo analogo a quello già indicato per la (19) si ottiene la formula di separazione del Landé fra livelli a diverso numero quantico interno data nel § 9 del Cap. VI (form. 15).

In generale vediamo che l'energia dei livelli a diverso numero quantico interno dipende dal fattore $L\, S \cos (LS)$. Ad esso si dà il nome di *fattore di separazione naturale* γ, quindi

$$a \cdot L\, S \cos (LS) = a\, \gamma, \tag{22}$$

ove a è il coefficiente della (18) diviso per $R h c$.

4. – La definizione di campo debole e campo forte.

Abbiamo notato che l'effetto Zeeman anomalo si presenta per le radiazioni di un multipletto i cui componenti sono così fortemente separati da esser rilevabili anche con mezzi spettroscopici ordinari; in caso contrario si presenta l'effetto normale.

Abbiamo definito come *campo debole* quello che determina l'effetto anomalo, *campo forte* quello che invece dà luogo all'effetto Zeeman normale. Ora siamo in grado di giu-

dicare quale sia il termine di paragone a cui sono riferite le locuzioni di *debole* e *forte* attribuite al campo magnetico esterno.

Il moto orbitale crea un campo di intensità media $\overline{H}$ dato dalla (12) del paragrafo precedente: rispetto ad esso i vettori elettronici si possono orientare nel modo che è consentito dalla legge della quantizzazione spaziale.

In campo magnetico *esterno debole* è il vettore **J**, resultante di **L** ed **S**, che si orienta rispetto alle linee di forza del campo; infatti le separazioni dei livelli dipendono dai numeri quantici m_j. In campo magnetico forte sono invece separatamente **L** ed **S** che si orientano rispetto ad H, perchè l'effetto Zeeman in questo caso dipende dai numeri quantici $m = m_l + 2\,m_s$.

In questo caso il vettore resultante di **L** ed **S**, **J**, non esiste più, cioè il campo magnetico intraatomico $\overline{H}$, definito dalla (12), la cui presenza determina il legame fra i vettori **L** ed **S**, è trascurabile di fronte all'azione che su di essi esercita il campo magnetico esterno, H.

Nel primo caso invece il campo esterno non modifica l'azione che **L** esercita su **S** e il campo intraatomico è sempre efficace.

Il termine di paragone pel campo magnetico esterno è dunque il campo intraatomico che stabilisce il legame fra **L** ed **S**; e *debole* si dice il campo se la sua azione è trascurabile di fronte a quella di **L** su **S**, *forte*, se invece questa è trascurabile di fronte all'azione del campo magnetico esterno.

La separazione dei livelli a ugual numero quantico azimutale è, presso gli atomi a un solo elettrone ottico, proporzionale all' intensità del campo del moto orbitale; quindi il valore di questa separazione è un indice dell' intensità del campo interno e però della forza del legame esistente fra i vettori **L** ed **S**.

Questa è la ragione per cui su livelli a separazione piccola un campo esterno ordinario produce effetto Zeeman normale, cioè da campo forte, e su livelli a separazione grande esso produce effetto Zeeman anomalo, cioè da campo debole.

Il campo del moto orbitale è anche proporzionale alla velocità di rivoluzione dell'elettrone sulla sua orbita, cioè è proporzionale alla sua velocità angolare.

D'altra parte anche l'azione del campo esterno è proporzionale alla velocità della precessione del Larmor.

Possiamo quindi anche distinguere il campo debole dal campo forte dicendo che il primo imprime a **J** una velocità angolare trascurabile di fronte alla velocità con cui **S** ruota intorno a **L**; pel secondo invece la velocità di precessione di **S** intorno ad **L** è trascurabile di fronte alla precessione del Larmor.

Naturalmente le locuzioni di *debole* e *forte* si riferiscono a casi limite fra cui sono compresi i fenomeni dell'effetto Paschen-Back, pei quali campo orbitale e campo esterno sono dello stesso ordine.

b) Il modello per l'atomo a più di un elettrone ottico e il principio del Pauli.

5. – Configurazione elettronica e livelli ottici dell'atomo.

La massima parte degli atomi a un solo elettrone ottico che abbiamo considerato, nello stato fondamentale, ha l'elettrone sopra un livello **s**: quando però vengono eccitati, l'elettrone sale sopra livelli del tipo **p**, **d**, **f** del sistema generale dei livelli energetici.

Abbiamo chiamato ^2S il livello ottico fondamentale di questi atomi e ^2P, ^2D, ^2F, ecc. i loro livelli eccitati; in questo modo possiamo distinguere quanto riguarda la configurazione elettronica da quanto invece si riferisce al livello ottico dell'atomo.

In modo analogo per gli ioni plurivalenti Sc^{+2} e Ce^{+3}, che hanno perduto rispettivamente due elettroni 4**s** o tre elettroni, di cui due 6**s** e uno 5**d**, ma posseggono ancora fuori delle schiere elettroniche complete un elettrone 3**d** o uno 4**f**, si ritiene che i livelli fondamentali siano del tipo ^2D ed ^2F rispettivamente.

In generale presso un atomo a un solo elettrone ottico, si passa dalla rappresentazione del livello occupato dall'elettrone ottico (*configurazione elettronica*) a quella dei *livelli ottici* dell'atomo, semplicemente con un cambiamento di notazione. Questo cambiamento di notazione è parso necessario sia per distinguere i livelli interni da quelli esterni dell'atomo, sia per uniformare le notazioni dei livelli ottici di tutti gli atomi. Infatti presso gli atomi a più di un elettrone ottico, cioè rappresentabili con lo schema

residuo tipo gas nobile $+ x$ *elettroni ottici*, $x > 1$

la *configurazione elettronica* dà luogo a *livelli ottici* i cui numeri quantici sono differenti da quelli dei singoli livelli ottici occupati dagli elettroni.

Prendiamo ad esempio a considerare l'atomo bivalente di un metallo alcalino terroso. Esso è costituito di un residuo atomico tipo gas nobile, più due elettroni in un livello del tipo s. Il carattere del livello energetico normale dell'atomo non dovrà resultare solo dal carattere del livello a cui i due elettroni appartengono, ma altresì dal fatto che gli elettroni che occupano quel determinato livello sono *due* anzichè uno solo.

Così quando sotto un'azione eccitatrice uno dei due elettroni passa a un livello energetico superiore, lo stato dell'atomo non sarà solo determinato dal livello a cui l'elettrone eccitato si è portato, ma altresì dal livello che l'altro dei due elettroni è rimasto ad occupare.

In altre parole il livello energetico ottico dell'atomo allo stato normale o allo stato eccitato deve resultare dalla posizione energetica di tutti gli elettroni che si trovano al di fuori del sistema chiuso, e in prima approssimazione indipendente da perturbazioni esterne, che costituisce il residuo atomico.

Indicheremo la configurazione elettronica dell'atomo con le lettere che corrispondono ai livelli virtuali del sistema precedute dal numero quantico totale relativo. Così 3s4p, 3s5d indicheranno che in un atomo a due elettroni ottici uno di essi si trova sul livello 3s e l'altro sul livello 4p

o **5d** rispettivamente. I numeri quantici totali talvolta vengono omessi e allora si scriverà **sp**, **sd** se i numeri quantici totali dei livelli **s**, **p** ed **s**, **d** sono identici, invece **s • p**, **s • d** se i numeri quantici totali dei livelli associati non sono identici.

Se sullo stesso livello sta più di un elettrone scriveremo il numero degli elettroni come esponente della lettera che rappresenta il livello. Così $\mathbf{s}^2$, $\mathbf{p}^3$, $\mathbf{d}^{10}$ indicano che il livello **s** porta due elettroni, il livello **p** tre e il livello **d** è completo.

Il livello ottico o i livelli ottici, a cui dà luogo una data configurazione elettronica, si denotano con lettere maiuscole S, P, D, F, ecc. precedute in alto dal numero che rappresenta la molteplicità del livello e in basso dal numero quantico totale, quando esso è conosciuto.

Alle lettere S, P, D, F, corrispondono i numeri quantici azimutali $l = 0, 1, 2, 3$, ecc.,

^1P, ^3P sono livelli semplici o tripli a numero quantico azimutale $l = 1$.

Spesso lo stesso tipo di livello ottico resulta da diverse configurazioni elettroniche; è quindi opportuno far precedere alla rappresentazione simbolica del livello ottico quella della configurazione stessa.

Quindi $3\mathbf{p}\,3\mathbf{d}\,^1P$, $3\mathbf{s}\,3\mathbf{p}\,^1P$ indicano che i livelli semplici ^1P derivano dalle configurazioni $3\mathbf{p}\,3\mathbf{d}$ o $3\mathbf{s}\,3\mathbf{p}$ rispettivamente.

Spesso in basso a destra si scrive il numero quantico interno del livello che si considera. Quindi per un livello triplo avremo $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, come per un livello doppio avevamo $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$.

6. – La composizione dei vettori elettronici.

Il modo con cui si passa dalla configurazione elettronica ai livelli energetici dell'atomo a più di un elettrone ottico è suggerito spontaneamente dal modello vettoriale dell'atomo.

Siano $\mathbf{L}_i$ $\mathbf{S}_i$ i momenti orbitali e della rotazione di uno degli z elettroni ottici che l'atomo possiede, contrassegnato con la lettera i. I momenti $\mathbf{J}, \mathbf{L}, \mathbf{S}$ del livello energetico dell'a-

tomo resulteranno dalla somma vettoriale degli $\mathbf{L}_i$ ed $\mathbf{S}_i$ dei singoli elettroni.

Il problema della composizione vettoriale degli $\mathbf{L}_i$, $\mathbf{S}_i$ non è tuttavia determinato se non si conoscono le relazioni esistenti fra le diverse coppie dei vettori elettronici.

La definizione di campo debole e campo forte già usata può illustrare l' idea che qui abbiamo espressa. Introdurre un campo magnetico equivale ad aggiungere al sistema dei vettori da considerare un nuovo vettore, quello della precessione del Larmor. Sappiamo che talvolta si può trascurare la precessione di $\mathbf{S}$ intorno ad $\mathbf{L}$ e tener conto solo delle precessioni separate di $\mathbf{L}$ ed $\mathbf{S}$ intorno ad H; talvolta invece la precessione di $\mathbf{S}$ intorno ad $\mathbf{L}$ non si può trascurare. Tutto dipende dalla forza del legame fra i due vettori $\mathbf{L}$ ed $\mathbf{S}$ e di quello che li connette poi al campo magnetico esterno H.

Analogamente l'azione che gli $\mathbf{L}_i$ ed $\mathbf{S}_i$ di un elettrone esercitano sugli $\mathbf{L}_{i'}$ ed $\mathbf{S}_{i'}$ di un altro elettrone può essere debole. E allora non saranno alterate le precessioni delle coppie di vettori elettronici $\mathbf{L}_{i'}$ ed $\mathbf{S}_{i'}$. Oppure l'azione che esercitano gli elettroni gli uni sugli altri è forte, e gli $\mathbf{S}_{i'}$ non precederanno più intorno ai propri $\mathbf{L}_{i'}$.

Si capisce quindi che si presentano molte possibilità per la composizione dei vettori elettronici che definiscono i livelli atomici.

Limitiamoci all'elenco dei casi che si presentano presso atomi a due elettroni ottici.

I vettori dei due elettroni siano $\mathbf{L}_1$, $\mathbf{S}_1$, ed $\mathbf{L}_2$, $\mathbf{S}_2$ e il loro accoppiamento dia luogo rispettivamente ai vettori resultanti $\mathbf{J}_1$ e $\mathbf{J}_2$. Per simboli scriveremo

$$(\mathbf{S}_1\,\mathbf{L}_1) = \mathbf{J}_1 \qquad (\mathbf{S}_2\,\mathbf{L}_2) = \mathbf{J}_2.$$

Allora, se l'accoppiamento di tutti e due gli $(\mathbf{S}_1\,\mathbf{L}_1)$ è forte, la composizione dei vettori ha luogo secondo il simbolo

$$(\mathbf{S}_1\,\mathbf{L}_1)\,(\mathbf{S}_2\,\mathbf{L}_2) = (\mathbf{J}_1\,\mathbf{J}_2).$$

Se uno dei due accoppiamenti è forte e l'altro è debole si avranno i due casi:

$$\left[\left((\mathbf{S}_1\,\mathbf{L}_1)\,\mathbf{S}_2\right)\mathbf{L}_2\right] = \left[(\mathbf{J}_1\,\mathbf{S}_2)\,\mathbf{L}_2\right],$$

quando il legame di $\mathbf{S}_2$ a $\mathbf{J}_1$ supera quello di $\mathbf{L}_2$ a $\mathbf{J}_1$;

$$\left[\left((\mathbf{S}_1\,\mathbf{L}_1)\,\mathbf{L}_2\right)\,\mathbf{S}_2\right] = \left[(\mathbf{J}_1\,\mathbf{L}_2)\,\mathbf{S}_2\right],$$

quando il legame di $\mathbf{J}_1$ a $\mathbf{L}_2$ supera quello fra $\mathbf{S}_2$ e $\mathbf{J}_1$.

Il primo schema di accoppiamento si dice *simmetrico* e gli altri due *asimmetrici*. Quando $L_2 = 0$ questi tre casi coincidono.

Può darsi ancora che ambedue gli accoppiamenti degli $\mathbf{L}_i\ \mathbf{S}_i$ siano deboli e allora si avrà la composizione indicata dello schema seguente, detto *schema di Russell-Saunders*

$$(\mathbf{S}_1\,\mathbf{S}_2)\,(\mathbf{L}_1\,\mathbf{L}_2) = (\mathbf{S}\mathbf{L}) = \mathbf{J}\,.$$

Gli schemi rappresentano casi limite, così come le locuzioni di campo debole e campo forte.

Pel caso di più di due elettroni ottici si verificheranno accoppiamenti analoghi a quelli che si verificano con due elettroni soli. In particolare esisterà l'accoppiamento di Russell-Saunders.

$$(\mathbf{S}_1\,\mathbf{S}_2\,\mathbf{S}_3\,\ldots\ldots\,\mathbf{S}_z)\,(\mathbf{L}_1\,\mathbf{L}_2\,\mathbf{L}_3\,\ldots\ldots\,\mathbf{L}_z) = (\mathbf{S}\mathbf{L}) = \mathbf{J}$$

e quello fra i vettori $\mathbf{J}$ dei singoli elettroni detto accoppiamento $(\mathbf{J}\,\mathbf{J})$

$$(\mathbf{S}_1\,\mathbf{L}_1)\,(\mathbf{S}_2\,\mathbf{L}_2)\,(\mathbf{S}_3\,\mathbf{L}_3)\,\ldots\ldots\,(\mathbf{S}_z\,\mathbf{L}_z) = (\mathbf{J}_1\,\mathbf{J}_2\,\mathbf{J}_3\,\ldots\ldots\,\mathbf{J}_z).$$

Nel caso che gli elettroni ottici siano più di due si può verificare ancora che $(z-1)$ degli elettroni ottici presenti abbiano un legame reciproco molto forte così che essi si possano considerare come un insieme compatto al cui esterno sta un unico elettrone. Allora i livelli energetici dell'atomo sono determinati dalla composizione dei vettori $\mathbf{L}'_1\,\mathbf{S}'_1$ di questo gruppo con quelli $\mathbf{S}_2\,\mathbf{L}_2$ dell'elettrone ottico. I resultati che si ottengono rientrano fra quelli che si presentano con due elettroni ottici.

7. – La molteplicità dei livelli.

Il legame di Russell-Saunders fra i vettori elettronici è quello che si presenta più di frequente, cioè quello che giustifica la struttura della maggior parte degli spettri che fin

qui sono stati interpretati. In questo caso i vettori L_i si compongono tutti direttamente fra loro, e la stessa cosa avviene per i vettori S_i.

Consideriamo prima la composizione degli S_i. Per le leggi della quantizzazione spaziale questi vettori potranno disporsi in modo che le loro componenti in una data direzione (quella di un campo magnetico) siano parallele e tutte egualmente dirette oppure siano parallele e alcune dirette in un verso altre nel verso opposto (antiparallele). Per ogni elettrone ottico il numero quantico associato a ogni S_i è $s_i = \frac{1}{2}$, e le componenti in una direzione data sono proporzionali agli m_s. Allora il numero quantico s massimo, resultante dall' insieme delle rotazioni elettroniche, sarà

$$s = z\frac{1}{2},$$

ove z è il numero degli elettroni ottici dell'atomo; invece il più piccolo sarà

$$s = 0 \quad \text{se } z \text{ è pari,}$$

$$s = \frac{1}{2} \quad \text{se } z \text{ è dispari.}$$

In ambedue i casi si ha infatti un ugual numero di elettroni con $m_s = +\frac{1}{2}$ e $m_s = -\frac{1}{2}$, ma nel secondo un elettrone rimane senza compenso.

Quando z è pari, il numero quantico dell'atomo dipendente dalle rotazioni elettroniche è un numero intero s, i cui m_s prendono i valori

$$\frac{z}{2}, \left(\frac{z}{2} - 1\right), \ldots, 0, \ldots, -\left(\frac{z}{2} - 1\right), -\frac{z}{2}.$$

Quando z è dispari, s è un numero frazionario col denominatore 2 e i numeri quantici di campo prendono i valori

$$\frac{z}{2}, \left(\frac{z}{2} - 1\right), \ldots, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \ldots, -\left(\frac{z}{2} - 1\right), -\frac{z}{2}.$$

Sempre deve essere soddisfatta la relazione

$$(l - s) \leq j \leq (l + s),$$

che deriva dalle condizioni geometriche a cui soddisfano i vettori atomici resultanti dagli (L_i S_i), cioè **L, S, J.**

Si ha quindi che il numero quantico interno j, può prendere i valori compresi fra $l - \frac{z}{2}$ e $l + \frac{z}{2}$ e che differiscono fra loro di un'unità. Il loro numero è uguale al numero degli m_s e cioè

$$2s + 1 = 2\frac{z}{2} + 1 = z + 1.$$

Esso supera cioè di una unità il numero degli elettroni ottici.

A ogni valore di j corrisponde un sottolivello del livello a numero quantico azimutale l; si avranno quindi

per atomi a *numero pari di elettroni ottici* livelli a *molteplicità dispari*;

per atomi a *numero dispari di elettroni ottici* livelli a *molteplicità pari.*

Così atomi a un solo elettrone ottico hanno livelli doppi, (pari), quelli a due elettroni ottici hanno livelli semplici o tripli (dispari), e così via.

Nella Tabella XLII è data la molteplicità dei livelli dei successivi ioni del cloro.

TABELLA XLII.

Ione z	Cl^{+} 16	Cl^{+2} 15	Cl^{+3} 14	Cl^{+4} 13	Cl^{+5} 12	Cl^{+6} 11
Molteplicità dei livelli	semplici doppi	doppi quadrupli	semplici tripli	doppi quadrupli	semplici tripli	doppi quadrupli

Nella Tabella XLIII sono invece date le molteplicità dei livelli osservate presso gli elementi consecutivi da $Z = 19$ a $Z = 25$.

TABELLA XLIII.

Atomo Z	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25
Molteplicità dei livelli	doppi	semplici tripli	doppi	semplici tripli quintupli	doppi quadrupli sestupli	tripli quintupli settupli	quadrupli sestupli ottupli

Nella prima colonna della tavola periodica si trovano atomi a molteplicità pari (metalli alcalini), nella seconda colonna atomi a molteplicità dispari (metalli alcalino terrosi), nella terza atomi con livelli a molteplicità di nuovo pari,

TABELLA XLIV – *I valori di j.*

l		j		j	
0	S	0	singoletti	$1/2$	doppietti
1	P	1	$s = 0$	$1/2$ $3/2$	$s = 1/2$
2	D	2		$3/2$ $5/2$	
3	F	3		$5/2$ $7/2$	
0	S	1	tripletti	$3/2$	quartetti
1	P	0 1 2	$s = 1$	$1/2$ $3/2$ $5/2$	$s = 3/2$
2	D	1 2 3		$1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$	
3	F	2 3 4		$3/2$ $5/2$ $7/2$ $9/2$	
0	S	2	qui tetti	$5/2$	sestetti
1	P	1 2 3	$s = 2$	$3/2$ $5/2$ $7/2$	$s = 5/2$
2	D	0 1 2 3 4		$1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$ $9/2$	
3	F	1 2 3 4 5		$1/2$ $3/2$ $5/2$ $7/2$ $9/2$ $11/2$	

ecc. Nelle colonne della tavola periodica degli elementi le molteplicità dei livelli ottici è alternatamente pari o dispari.

Naturalmente se l'atomo è ionizzato una volta la molteplicità dei suoi livelli da pari diventa dispari e viceversa. Nelle successive ionizzazioni parità e disparità dei livelli continuano ad alternarsi.

Nella Tabella XLIV sono elencati i valori di j pei livelli a diversa molteplicità più comuni.

8. – Il principio del Pauli per gli elettroni equivalenti di un atomo.

Nel § 7 abbiamo osservato che nell'atomo gli elettroni ottici possono presentare diversi modi di orientazione l'uno rispetto all'altro, e che quindi si ottengono valori diversi del numero quantico s dell'atomo e del relativo vettore S. Quando il numero degli elettroni atomici è z col valore massimo $s = \frac{z}{2}$ si ha il valore minimo $s = 0$, se z è pari, e $s = \frac{1}{2}$, se z è dispari. A questi due casi corrispondono due tipi di livelli a numero quantico azimutale x e precisamente ^{z+1}X e ^{1}X, se z è pari, e ^{z+1}X e ^{2}X se z è dispari. Fra questi due possono esistere tutti i livelli X a molteplicità intermedia.

A ogni configurazione elettronica in generale corrisponde dunque più di un livello ottico a numero quantico azimutale x.

Nel modello di Russell-Saunders noi possiamo combinare anche gli L_i degli elettroni atomici in tutti i modi possibili, così come abbiamo fatto con gli S_i. Resultano quindi dalla composizione dei vettori del moto orbitale dei singoli elettroni ottici molti valori di L e del relativo numero quantico l dell'atomo. Questo potrà assumere il valore massimo $l = \Sigma l_i$ e tutti i valori inferiori, che si ottengono quando le componenti degli L_i nella direzione di composizione non sono tutte ugualmente dirette.

Ora l'esperienza insegna che in corrispondenza di una data configurazione elettronica *non* si trovano tutti i livelli

ottici che resultano da tutte le combinazioni possibili dei vettori L_l ed S_l degli elettroni ottici.

Per fissare le idee riferiamoci al caso concreto di un atomo che è nella configurazione s^2. Allora $l = \Sigma l_i = 0$ e il livello resultante è del tipo S. Invece $s = 1$, o 0. Quindi si dovrebbero avere i livelli semplici e tripli $^1S_0$ e $^3S_1$.

I metalli alcalino-terrosi si trovano appunto nella configurazione s^2. Ora il loro livello fondamentale è $^1S_0$ e non esiste un livello ^3S, proveniente dalla configurazione s^2. I due elettroni ottici non possono cioè disporre le componenti dei vettori S_l nello stesso verso. Esse cioè dovranno essere sempre antiparallele. Da questa e da analoghe constatazioni sperimentali è seguita la necessità di ricercare la limitazione alla regola generale per la composizione dei vettori elettronici che definiscono i livelli energetici dell'atomo a cui appartengono.

La legge che ne è resultata è stata elaborata da W. Pauli appunto in base ai dati spettroscopici. Essa, conosciuta col nome di *principio del Pauli*, è sostanzialmente empirica. Non ha trovato fin qui eccezione nei resultati sperimentali, anzi con molto frutto è stata generalizzata e applicata a fatti diversi da quelli che le hanno dato origine. Tuttavia solo in considerazioni molto complicate e non intuitive ha trovato almeno in parte la sua ragione teorica di esistere.

In sostanza noi possiamo considerare il principio del Pauli come un principio di selezione per la legge di combinazione dei vettori che servono a comporre un livello energetico dell'atomo, così come la legge di selezione ordinaria dei numeri quantici è valida a stabilire la norma delle transizioni fra livelli energetici a diverso numero quantico azimutale e interno.

Ricordiamo che in campo magnetico reale o virtuale lo stato di un unico elettrone è perfettamente determinato da quattro numeri quantici $n\ l\ j\ m_j$, se l'atomo si trova in campo magnetico debole, $n\ l\ m_l\ m_s$, se l'atomo si trova in campo magnetico forte.

La regola formulata dal Pauli stabilisce che *in un medesimo atomo non si possono trovare due elettroni con uguali*

numeri quantici $n\ l\ j\ m_j$ oppure $n\ l\ m_l\ m_s$. Se tre numeri quantici di due elettroni coincidono, il quarto numero quantico delle quaterne precedenti di numeri deve essere diverso pei due elettroni.

Nella configurazione s^2, in cui sono uguali n ed l, quando sono uguali anche gli m_l non lo possono più essere gli m_s e viceversa. In particolare poichè m_l non può avere che un unico valore, lo 0, debbono necessariamente esser sempre gli m_s ad esser disuguali. Se uno è $\frac{1}{2}$ l'altro dev'essere $-\frac{1}{2}$. Quindi sarà sempre $s = 0$. Il livello ottico corrispondente è unico e semplice ed è il livello $^1S_0$. Il livello del tipo $^3S_1$ è da escludere.

Invece nella configurazione $s \cdot s$ per cui già i numeri quantici totali sono diversi, i vettori S_i possono stare paralleli e antiparalleli e ambedue i livelli $^1S_0$ e $^3S_1$ possono esistere.

9. – Le conseguenze del principio del Pauli per la tavola periodica.

Prima di procedere all'applicazione del principio del Pauli alla determinazione dei livelli ottici degli atomi a due elettroni, vediamo come esso ci dia notizia più precisa sul numero degli elettroni distribuiti sui diversi livelli atomici a ugual numero quantico azimutale e interno.

Sappiamo che per ogni elettrone ottico in campo magnetico forte m_l può prendere tutti i valori da l a $-l$ che sono in numero di $2l+1$; invece m_s può prendere solo i due valori $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Se a ognuno dei valori di m_s associamo la serie di valori di m_l, otteniamo in tutto $2(2l+1)$ combinazioni di m_l e m_s e cioè $2(2l+1)$ disposizioni diverse dei vettori di un atomo rispetto a un campo magnetico uniforme del tipo forte.

In tutte queste disposizioni i numeri quantici della quaterna $n\ l\ m_l\ m_s$ sono diversi almeno per un elemento. Esse sono quindi tutte disposizioni possibili. Possiamo quindi dire che gli elettroni di un atomo a numero quantico totale e azimutale comune non possono superare in numero il valore $2(2l+1)$. Quindi per i singoli livelli si avrà:

TABELLA XLV.

Livello	l	2 (2 l + 1)
s	0	2 elettroni al massimo
p	1	6 » »
d	2	10 » »
f	3	14 » »

Quando ognuno di questi livelli è al completo conterrà in tutto non più di 2, 6, 10, 14 elettroni rispettivamente.

Se l' idrogeno può avere un elettrone sul livello 1s e l'elio 2, dopo di questo elemento nessun elettrone più si può trovare nello stato dei primi due. Dal litio si inizia infatti un nuovo gruppo di livelli a numero quantico totale 2. Il primo di essi è del tipo **s** e conterrà al massimo due elettroni, altri sei ne porteranno i successivi livelli **p**. Alla fine si hanno così gli otto elettroni pei quali si giunge al gas nobile successivo all'elio. La formazione di un livello **s** e uno **p** giustifica dunque il periodo della tavola più comune.

La formazione di livelli **d** abbiamo già visto che si verifica in tre punti della tavola periodica presso i cosidetti « elementi di passaggio » che sono appunto 10, come 10 è il numero massimo degli elettroni che successivamente si possono disporre in un livello **d**.

Le terre rare, che abbiamo attribuito alla formazione di livelli **f** sono in numero di 14, come sono 14 gli elettroni che il principio del Pauli permette di prevedere per tale livello.

In questo senso possiamo dire che il principio del Pauli, verificato nelle sue conseguenze presso la regione ottica, è valido pure per la regione interna dell'atomo [1].

---

[1] Consideriamo ora le conseguenze che nello stesso ordine di idee si possono dedurre dal principio del Pauli espresso per la quaterna di numeri n, l, j, m_j.

Gli elettroni che in un atomo hanno uguali i numeri n, l ed j sono

10. – Regola per dedurre dalla configurazione elettronica i livelli ottici di un atomo (caso del legame di Russell-Saunders).

Per applicare facilmente il principio del Pauli alla determinazione dei livelli consentiti dalla configurazione elettronica di un dato sistema atomico è stata suggerita da Breit e Russell una regola pratica, utile particolarmente quando gli elettroni ottici sono *equivalenti*, cioè hanno eguali numeri quantici n_i l_i s_i j_i.

L'enunciato di questa regola si ottiene dalla considerazione di alcuni casi particolari. Consideriamo dapprima la configurazione **dp** a elettroni non equivalenti. I due elettroni in questo caso hanno $l_1 = 2$ ed $l_2 = 1$ ed $n_1 = n_2$. Scriviamo i valori di m_{l_1} ed m_{l_2} rispettivamente su una riga orizzontale e una verticale così come indica lo schema. Sull' incrocio delle coordinate degli m_{l_1} ed m_{l_2} segnamo la loro somma. Questa è uno degli m_l dei livelli resultanti. La successione dei valori degli m_l propri dei livelli si ottengono separando

m_{l_2} \ m_{l_1}	2	1	0	-1	-2
1	3	2	1	0	-1
0	2	1	0	-1	-2
-1	1	0	-1	-2	-3

---

tanti quante le disposizioni in campo debole del vettore **J** e cioè: $2j + 1$.

Infatti m_j varia da j a $-j$. Si avranno quindi i seguenti casi:

$$j = {}^1/_2 \qquad 2j + 1 = 2 \qquad\qquad j = {}^5/_2 \qquad 2j + 1 = 6$$
$$j = {}^3/_2 \qquad 2j + 1 = 4 \qquad\qquad j = {}^7/_2 \qquad 2j + 1 = 8$$

Quindi si trova ancora che su un livello **s** possono stare al massimo 2 elettroni. Gli elettroni dei livelli **p** in numero di 6 stanno 2 sul livello $j = {}^1/_2$ e 4 sul secondo. Degli elettroni **d**, 4 stanno sul livello $j = {}^3/_2$ e 6 su quello a $j = {}^5/_2$. I 14 elettroni **f** sono distribuiti 6 sul primo, $j = {}^5/_2$, e otto sul secondo, $j = {}^7/_2$.

le linee dello schema come in esso è indicato. Queste sono quindi

$$\begin{array}{ccccccc} 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 \\ & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & \\ & & 1 & 0 & -1 & & \end{array}$$

e i livelli resultanti hanno i numeri quantici azimutali 3, 2, 1, cioè sono del tipo F, D, P. Ora in corrispondenza di ognuno di essi s può assumere sia il valore $^1/_2$ che il valore $-\,^1/_2$, cioè può essere $m_{s_1} + m_{s_2} = 0$, oppure $m_{s_1} + m_{s_2} = \pm 1$. I livelli ottenuti possono cioè essere semplici o tripli. Alla configurazione **pd** spettano quindi i livelli

^{1}(PDF) e ^{3}(PDF)

m_{l_2} \ m_{l_1}	2	1	0	−1	−2
2	4	3	2	1	0
1	3	2	1	0	−1
0	2	1	0	−1	−2
−1	1	0	−1	−2	−3
−2	0	−1	−2	−3	−4

Consideriamo la configurazione **d · d** per cui $l_1 = l_2 = 2$, ma $n_1 \neq n_2$.

Procedendo come prima otteniamo lo schema analogo al precedente da cui possono separarsi le successioni di valori m_l

$$\begin{array}{ccccccccc} 4 & 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 & -4 \\ & 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 & \\ & & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & & \\ & & & 1 & 0 & -1 & & & \\ & & & & 0 & & & & \end{array}$$

Esse sono le successioni dei numeri quantici di campo forte dei livelli il cui numero quantico azimutale è 4, 3, 2, 1, 0, cioè dei tipi G, F, D, P, S. Poichè i numeri quantici totali sono già diversi, quelli delle rotazioni elettroniche possono anche essere eguali fra loro, quindi come prima sono possibili livelli semplici e tripli.

Alla configurazione **d.d** spettano quindi i livelli

$$^1(S\,P\,D\,F\,G) \quad e \quad ^3(S\,P\,D\,F\,G).$$

Vediamo ora la configurazione $\mathbf{d}^2$ per cui è $l_1 = l_2 = 2$ e $n_1 = n_2$.

Dallo schema identico al precedente separiamo i termini che si trovano lungo la diagonale. Essi sono i valori estremi delle successioni di valori degli m_i propri di un dato livello ottico che resultano dalla somma di valori eguali degli m_{l_i}. Per questi termini che nel nostro caso corrispondono ai numeri quantici azimutali 4, 2, 0, gli m_{s_1} m_{s_2} *non* possono avere valore eguale, perchè sono già eguali tre dei numeri quantici caratteristici dei due elettroni. Sarà quindi solo possibile la disposizione degli s per cui $m_{s_1} + m_{s_2} = 0$ e $s_1 + s_2 = 0$. I livelli a numero quantico azimutale 4, 2, 0 sono quindi semplici.

m_{l_2} \ m_{l_1}	2	1	0	− 1	− 2
2	4	3	2	1	0
1	3	2	1	0	− 1
0	2	1	0	− 1	− 2
− 1	1	0	− 1	− 2	− 3
− 2	0	− 1	− 2	− 3	− 4

I termini che cadono a destra e a sinistra della diagonale i cui valori massimi provengono da valori diversi degli m_{l_i} hanno i valori di m_{s_i} eguali e quindi sono tripli. Essi sono i livelli a numeri quantici azimutali 3 e 1. Alla configurazione $\mathbf{d}^2$ spettano quindi i livelli

$$^1(S\,D\,G) \quad e \quad ^3(F\,P)$$

I valori per cui gli m_{s_i} sono di segno opposto sono già stati considerati presso i livelli semplici a numero quantico più elevato G e D. Quindi i livelli F e P non possono essere che tripli.

Si vede come il numero dei livelli che spetta alla configurazione ad elettroni equivalenti $\mathbf{d}^2$ sia più povero che quello che spetta alla configurazione **d.d**, e che la limitazione imposta dal principio del Pauli è assai sensibile.

Diamo nella Tab. XLVI il resultato della applicazione della regola di Breit-Russell per alcuni casi notevoli di configurazioni elettroniche a elettroni non equivalenti (¹).

TABELLA XLVI.

s	^{2}S	s · s	^{1}S	^{3}S
p	^{2}P	ps	^{1}P	^{3}P
		p · p	^{1}(S P D)	^{3}(S P D)
d	^{2}D	ds	^{1}D	^{3}D
		dp	^{1}(P D F)	^{3}(P D F)
		d · d	^{1}(S P D F G)	^{3}(S P D F G)
f	^{2}F	fs	^{1}F	^{3}F
		fp	^{1}(D F G)	^{3}(D F G)
		fd	^{1}(P D F G H)	^{3}(P D F G H)
		f · f	^{1}(S P D F G H I)	^{3}(S P D F G H I)

11. – La legge di selezione dei numeri quantici azimutali e interni. Gli stati metastabili.

Presso gli atomi a un solo elettrone ottico in una transizione corrispondente a radiazione, il numero quantico azimutale varia di una sola unità in più o in meno. Presso gli atomi a più di un elettrone ottico generalmente è un solo elettrone che cambia la sua posizione nell'atomo e per esso la legge di selezione del numero quantico azimutale l_i rimane valida, cioè si ha $\Delta l_i = \pm 1$. Quindi pel numero quantico azimutale l del livelli atomici connessi con la radiazione sarà pure $\Delta l = \pm 1$.

Tuttavia può avvenire, come ha dimostrato il Russell, che due elettroni dell'atomo si spostino contemporaneamente. Si è verificato allora che, mentre per uno degli elettroni è $\Delta l_1 = \pm 1$, per l'altro si ha $\Delta l_2 = \pm 2$, oppure $\Delta l_2 = 0$. Allora è $\Delta l_1 + \Delta l_2 = \Delta l = \pm 1, \pm 3$. Cioè la variazione del numero quantico azimutale del livello ottico resultante è sempre uno dei numeri dispari ± 1 o ± 3.

(¹) Per configurazioni a elettroni equivalenti vedere al § 13.

La somma delle variazioni dei numeri quantici azimutali dei singoli elettroni essendo dispari, si può con O. Laporte enunciare la seguente legge di selezione dei numeri quantici azimutali per atomi a più di un elettrone ottico: *Le transizioni di stato energetico che danno luogo a radiazione avvengono fra uno stato per cui la somma dei numeri quantici azimutali degli elettroni ottici Σl_i è pari, a uno per cui la stessa somma è dispari e viceversa.*

È chiaro che la legge di selezione che vale per atomi a un solo elettrone ottico è un caso particolare di questa e che questa comprende anche casi diversi da quelli constatati fin qui ($\Delta l = \pm 1, \pm 3$) presso atomi a più elettroni ottici.

Possiamo dare una rappresentazione grafica della legge del Laporte pel caso di due elettroni ottici i cui numeri quantici azimutali sono l_i e l_k. Su due assi coordinati portiamo i valori di l_i ed l_k. La somma di questi è rappresentata dal punto del piano che ha l_i ed l_k come coordinate. Segnamo con crocette i punti la cui somma delle coordinate è pari e con punti quelli di cui la somma delle coordinate è dispari. *Le combinazioni possibili sono quelle per cui da una crocetta si passa a un punto, o da un punto a una crocetta.* Nella fig. 149 sono indicate con freccie, transizioni fra un punto e una crocetta, corrispondenti ai casi $\Delta l = \pm 1, \pm 3$. Si vede che esistono 12 combinazioni possibili, di cui 4 per $\Delta l = \pm 1$ e 8 per $\Delta l = \pm 3$.

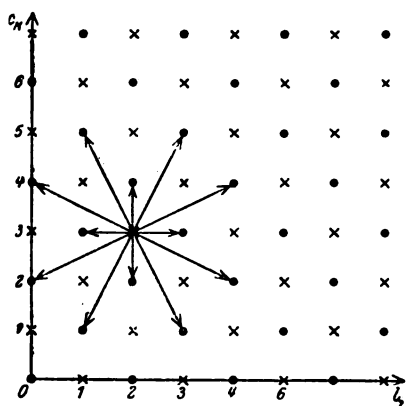



Fig. 149.

La transizione per cui $\Delta l = 0$ è ancora proibita.

La legge di selezione dei numeri quantici interni $\Delta j = 0, \pm 1$, rimane ancora valida. Tuttavia poichè in questo caso j può avere anche il valore 0, bisogna aggiungere che le transizioni $0 \rightarrow 0$ di j non si verificano mai.

Abbiamo visto nel precedente paragrafo che a ogni configurazione elettronica è associato in generale più di un livello ottico. Pei livelli ottici provenienti da una stessa configurazione è $\Delta l_i = 0$, quindi $\Delta l = 0$. I passaggi fra i livelli di una stessa configurazione *di norma* non possono quindi aver luogo.

I livelli che corrispondono alla configurazione fondamentale dell'atomo hanno tutti una relativa stabilità, perchè corrispondono a energia media minima. Quello dei livelli la cui energia è un minimo assoluto è il *normale* dell'atomo. Gli altri livelli della stessa configurazione, da cui non si può scendere sul livello normale, si dicono livelli *metastabili*.

Anche in corrispondenza di configurazioni eccitate esistono stati metastabili. Essi sono gli stati per cui con un atto d'emissione non si può scendere sopra un livello a minor energia d'eccitazione, perchè ad esempio lo proibisce la legge di selezione dei numeri quantici interni. Tali sono come vedremo i livelli 2^3P_0 e 2^3P_1 del mercurio, lo stato 3^1D_2 del calcio, gli stati 2^1S_0, 2^3S_1 dell'elio.

Quando l'atomo ha raggiunto uno stato metastabile, può rimanervi un tempo più lungo del normale. Gli stati metastabili quindi sono caratterizzati da una vita media molto lunga. Ritorneremo sulla questione degli stati metastabili parlando degli spettri di atomi a due elettroni ottici.

Si può domandare ora se e quando possano avvenire transizioni fra livelli a diversa molteplicità, per cui il valore di s cambia di una o più unità.

L'azione reciproca fra gli L ed S dei due livelli atomici connessi all'eventuale radiazione è rappresentata dalla separazione fra di essi (§ 12). Invece la molteplicità dipende dal legame fra le rotazioni elettroniche (S S). Se la separazione fra i livelli di un tripletto, per esempio, è dello stesso ordine della distanza fra il tripletto e il livello semplice, la forza di legame fra gli L ed S dei due livelli può alterare il legame fra le rotazioni elettroniche ed allora s può cambiare. Quando invece il legame (S S) supera grandemente il legame (L S), cioè la distanza fra livello triplo e semplice è molto grande

rispetto alla separazione fra i livelli tripli, allora s rimane costante.

In questo caso cioè le transizioni fra livelli a diversa molteplicità saranno poco probabili, nel primo invece esse avranno una probabilità elevata.

Così mentre nello spettro dell'elio intercombinazioni fra livelli semplici e livelli tripli sono rare, queste danno luogo a righe molto intense nello spettro d'arco del mercurio. Ma presso l'elio la separazione fra i livelli tripli è piccola, mentre nel secondo caso essa è assai notevole.

12. – La separazione naturale dei livelli a egual numero quantico azimutale per atomi a più di un elettrone ottico.

La separazione fra i livelli presso un atomo a un solo elettrone ottico dipende dall'energia che possiede l'elettrone nelle due posizioni che la sua rotazione può assumere rispetto all'asse del moto orbitale. La separazione fra i livelli determinati da più elettroni ottici dipenderà allo stesso modo dalla somma delle energie reciproche medie della rotazione elettronica e del moto orbitale di ogni elettrone ottico presente.

Se indichiamo con Γ questa somma, sarà per le (18) e (22)

$$\frac{\overline{\Delta E}}{R h c} = \Gamma = \Sigma_i a_i \gamma_i = \Sigma_i a_i L_i S_i \overline{\cos (L_i S_i)}, \qquad (23)$$

ove

$$a_i = \frac{\alpha^2 (Z - \sigma^i)^4}{n_i^3 l_i (l_i + 1) \left(l_i + \frac{1}{2}\right)}$$

e il prodotto $L S \overline{\cos (L_i S_i)}$ rappresenta l'azione reciproca media della rotazione e del moto orbitale dell'elettrone i; la somma è estesa a tutti gli z elettroni ottici. Per un solo elettrone ottico $L_i S_i \cos (L_i S_i)$ è costante.

Per calcolare il valore medio $\overline{\cos (L_i S_i)}$ bisogna conoscere quale è il tipo di legame fra i vettori degli elettroni ottici dell'atomo.

Quando tale legame è del tipo Russell-Saunders esistono i vettori resultanti **L** ed **S** costanti, per cui possiamo riferire gli angoli variabili $(L_i S_i)$ all'angolo costante (LS).

$\mathbf{L}_i$ ed $\mathbf{S}_i$ ruotano intorno ad **L** ed **S** rispettivamente, quindi con un ragionamento simile a quello che ha condotto alle formule (8) (8′) del § 2, possiamo scrivere

$$\overline{\cos(L_i S_i)} = \overline{\cos(L_i L)\ \cos(S_i S)}\cos(LS),$$

e ponendo

$$A = \Sigma\, a_i \frac{L_i\, S_i}{L\, S}\, \overline{\cos(L_i L)\ \cos(S_i S)},$$

otteniamo

$$\Gamma = A\ L\, S\cos(LS). \tag{24}$$

Se introduciamo il coseno della meccanica quantica, come abbiamo fatto per ottenere la (19), abbiamo

$$\Gamma = \frac{1}{2}\, A\,[j\,(j+1) - s\,(s+1) - l\,(l+1)] \tag{24'}$$

ove j, s, l sono i numeri quantici associati ai vettori **J**, **S**, **L** dell'atomo. La relazione dedotta è equivalente a quella per la separazione dei livelli presso un atomo a un solo elettrone ottico.

Consideriamo la differenza fra i Γ di due livelli per cui l ed s sono eguali e j differisce di un'unità, si ha

$$\Gamma(j+1) - \Gamma(j) = \frac{1}{R}\,\Delta\nu'_{j+1,\,j} = A\,(j+1) \tag{25}$$

La separazione fra sottolivelli successivi a ugual numero quantico azimutale di un livello multiplo è proporzionale al valore più grande dei due numeri quantici interni relativi.

La validità di questa relazione è un criterio per giudicare se il legame fra i vettori elettronici è del tipo Russell-Saunders.

Così nel caso di livelli tripli di atomi a due elettroni ottici abbiamo fra le separazioni di sottolivelli successivi i rapporti dati nella Tab. XLVII.

TABELLA XLVII.

	Intervallo $j, j+1$	$\frac{j+1}{j}$	Valori sperimentali di $\frac{\Delta\nu_{j+1, j+2}}{\Delta\nu_{j, j+1}}$	
^3P	0 1 1 2	$\frac{2}{1}$	V^+, $3d^2 4s$ ^3P 1.8 : 1	Ca $4s4p$ ^3P 2.01 : 1 $4p^2$ ^3P 1.83 : 1
^3D	1 2 2 3	$\frac{3}{2}$	Sc^+, $3d4s$ ^3D 3.26 : 2	Ca $4s4d$ ^3D 3.13 : 2 $4p4d$ ^3D 2.99 : 2
^3F	2 3 3 4	$\frac{4}{3}$	Fe, $3d^7 4s$ ^3F 4.05 : 3	

Per determinare il valore assoluto di Γ bisogna distinguere il caso di elettroni equivalenti, cioè con numeri quantici totali e azimutali eguali, da quello di elettroni non equivalenti.

Per quanto riguarda il secondo caso occupiamoci solo della valutazione di Γ per atomi a due elettroni ottici.

Allora è

$$A = a_1 \frac{L_1}{L} \cos(L_1 L) \frac{S_1}{S} \cos(S_1 S) + \qquad (26)$$

$$+ a_2 \frac{L_2}{L} \cos(L_2 L) \frac{S_2}{S} \cos(S_2 S) .$$

I coseni degli angoli che compaiono nella precedente si calcolano col solito procedimento e sono

$$\frac{L_1}{L} \cos(L_1 L) = \frac{L^2 + L_1^2 - L_2^2}{2 L^2} = \frac{l(l+1) + (l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)}{2 l (l+1)}$$

$$\frac{S_1}{S} \cos(S_1 S) = \frac{S^2 + S_1^2 - S_2^2}{2 S^2} = \frac{s(s+1) + s_1(s_1+1) - s_2(_2+1)}{2 s (s+1)}$$

e le analoghe per $\cos(L_2 L)$ e $\cos(S_2 S)$. Quindi

$$A = a_1 \frac{l(l+1) + l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)}{2 l (l+1)} \cdot \frac{s(s+1) + s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)}{2 s (s+1)}$$

$$+ a_2 \frac{l(l+1) - l_1(l_1+1) + l_2(l_2+1)}{2 l (l+1)} \cdot \frac{s(s+1) - s_1(s_1+1) + s_2(s_2+1)}{2 s (s+1)}$$

Ma $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$, quindi

$$A = \frac{1}{2} a_1 \frac{l(l+1) + l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)}{2l(l+1)} + \tag{27}$$
$$+ \frac{1}{2} a_2 \frac{l(l+1) - l_1(l_1+1) + l_2(l_2+1)}{2l(l+1)}.$$

Quando uno dei due elettroni è nello stato s per cui $L_2 = 0$, si avrà semplicemente dalla (26)

$$A = a_1 \frac{L_1 S_1}{L S} \cos(L_1 L) \cos(S_1 S),$$

cioè

$$A = \frac{1}{2} a_1 \frac{l(l+1) + l_1(l_1+1)}{2l(l+1)} \tag{27'}$$

ed essendo $l_1 = l$

$$A = \frac{1}{2} a_1 = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 (Z-\sigma)^4}{n_1^3 l_1 (l_1+1)\left(l_1 + \frac{1}{2}\right)}. \tag{28}$$

In definitiva introducendo questa relazione nella (24') e facendo poi la differenza fra i termini per cui $j = l - 1$ e $j = l + 1$, che sono gli estremi, si ha

$$\Delta\nu' = \frac{\alpha^2 R (Z-\sigma_1)^4}{n_1^3 l_1 (l_1+1)} \text{cm}^{-1}, \tag{29}$$

come per la separazione fra i doppietti di un atomo a un solo elettrone ottico.

Nel caso di elettroni equivalenti con l'uso del principio del Pauli si trovano alcune regole riguardanti Γ e γ_i, che permettono di dedurre il valore di A in maniera generale.

Con questi criteri S. Goudsmit ha dimostrato che pel termine a molteplicità massima di un atomo i cui elettroni hanno il numero quantico azimutale l_i, la separazione è data dalla relazione

$$\Delta\nu' = \frac{2l+1}{2l_i+1} \cdot \frac{\alpha^2 R (Z-\sigma)^4}{n_i^3 l_i (l_i+1)}. \tag{30}$$

Essa è una generalizzazione della semplice formula del Sommerfeld che vale pel caso di un atomo a un solo elettrone ottico o per quello di un atomo di cui la parte ottica è costituita di una schiera mancante di un solo elettrone (raggi X).

Il termine a molteplicità massima e massimo numero quantico azimutale l è il termine fondamentale dell'atomo (§ 13), perciò la relazione (30) è utile per conoscere la sepa-

TABELLA XLVIII.

l_i	Config. e livello		Elemento	l	Z	σ	$\Delta\nu'$
2	d^1	^2D	Ti^{+3}	2	22	11,83	384,0
			Sc^{+2}		21	12,40	197,5
			Ca^{+}		20	13,60	60,8
			K		19	16,08	2,74
2	d^2	^3F	V^{+3}	3	23	12,02	730
			Ti^{+2}		22	12,46	421,9
			Sc^{+}		21	13,24	184,8
2	d^3	^4F	Mn^{+3}	3	25	12,08	1402
			V^{+2}		23	12,62	583
			Ti^{+}		22	13,12	307,6
			Sc		21	13,33	142,8
2	d^4	^5D	Cr^{+2}	2	24	—	—
			V^{+}		23	13,15	339,3
2	d^5	^6S	Mn^{+2}	0	25	—	—
2	d^6	^5D	Fe^{+2}	2	26	—	—
			Mn^{+}		25	13,44	635,2
2	d^7	^4F	Co^{+2}	3	27	—	—
			Fe^{+}		26	13,46	1245,0
2	d^8	^3F	Ni^{+2}	3	28	—	—
2	d^9	^2D	Ni^{+}	2	30	13,70	1507
			Cu^{+2}		29	—	—
			Co	[illegible]	27	13,39	1232,5

razione dei sottolivelli del livello fondamentale di un atomo, o ione a z elettroni equivalenti.

Nella Tabella XLVIII sono riprodotti i valori sperimentali per il livello a molteplicità massima di atomi o ioni che si trovano nella configurazione fondamentale eccitata $3d^2$, ove z sta fra 1 e 9, e per cui $l_i = 2$, e $\sigma \sim 13$.

I livelli ottici di un atomo che ha un solo elettrone ottico in una data schiera, sono identici a quelli di un atomo che manca di un solo elettrone di detta schiera (§ 13 di questo capitolo). Ora nel primo caso configurazione elettronica e livelli ottici coincidono, quindi è $l_i = l$. Sarà quindi anche nel caso più generale $l = l_i$. Per questa ragione la formula (30) si riduce alla relazione semplice che Sommerfeld ha trovato valida nella regione dei raggi X, e che Millikan e Bowen hanno verificato invece per le sequenze isoelettroniche di atomi a un solo elettrone ottico.

13. – Generalità sulla disposizione dei livelli ottici di un atomo.

Con l'uso del principio del Pauli si perviene alla determinazione di livelli elencati nelle Tabelle XLIX, L, LI per configurazioni elettroniche ad elettroni equivalenti $\mathbf{p}^z$, $\mathbf{d}^z$, $\mathbf{f}^z$.

TABELLA XLIX.

p^1		^{2}P				
p^2	^{1}S		^{1}D		^{3}P	
p^3		^{2}P		^{2}D		^{4}S
p^4	^{1}S		^{1}D		^{3}P	
p^5		^{2}P				
p^6	^{1}S					

TABELLA L.

d^1		^{2}D						
d^2	^{1}(SDG)		^{3}(PF)					
d^3		^{2}D	^{2}(PDFGH)		^{4}(PF)			
d^4	^{1}(SDG)		^{3}(PF)	^{1}(SDFGI)	^{3}(PDFGH)	^{5}D		
d^5		^{2}D	^{2}(PDFGH)		^{4}(PF)	^{2}(SDFGI)	^{4}(DG)	^{6}S
d^6	^{1}(SDG)		^{3}(PF)	^{1}(SDFGI)	^{3}(PDFGH)	^{5}D		
d^7		^{2}D	^{2}(PDFGH)		^{4}(PF)			
d^8	^{1}(SDG)		^{3}(PF)					
d^9		^{2}D						
d^{10}	^{1}S							

TABELLA LI (1)

57	f^0	^{1}(S)			
58	f^1	^{2}(F)			
59	f^2	^{1}(SDGI)	^{3}(PFH)		
60	f^3	^{2}(PDFGHIKL)	^{4}(SDFGI)		
61	f^4	^{1}(SDFGHIKLN)	^{3}(PDFGHIKLM)	^{5}(SDFGI)	
62	f^5	^{2}(PDFGHIKLMNO)	^{4}(SPDFGHIKLM)	^{6}(PFH)	
63	f^6	^{1}(SPDFGHIKLMNQ)	^{3}(PDFGHIKLMNO)	^{5}(SPDFGHIKL)	^{7}(F)
64	f^7	^{2}(SPDFGHIKLMNOQ)	^{4}(SPDFGHIKLMN)	^{6}(PDFGHI)	^{8}(S)
65	f^8	^{1}(SPDFGHIKLMNQ)	^{3}(PDFGHIKLMNO)	^{5}(SPDFGHIKL)	^{7}(F)
66	f^9	^{2}(PDFGHIKLMNO)	^{4}(SPDFGHIKLM)	^{6}(PFH)	
67	f^{10}	^{1}(SDFGHIKLN)	^{3}(PDFGHIKLM)	^{5}(SDFGI)	
68	f^{11}	^{2}(PDFGHIKL)	^{4}(SDFGI)		
69	f^{12}	^{1}(SDGI)	^{3}(PFH)		
70	f^{13}	^{2}(F)			
71	f^{14}	^{1}(S)			

Dall'osservazione di queste tabelle si deduce

1°) *quando un livello è completo di elettroni il suo stato quantico è sempre* ^{1}S;

2°) *ai gruppi elettronici simmetrici rispetto alla configurazione intermedia spettano i medesimi tipi di livelli*; così a p^x, d^x, f^x, spettano gli stessi livelli che a p^{z-x}, d^{z-x}, f^{z-x};

3°) *la configurazione equidistante dalle estreme è la più ricca di livelli, essa però ha sempre un livello* S *come livello a molteplicità massima*: ^{4}S per la configurazione p^3, ^{6}S per la d^5, ^{8}S per la f^7.

Si può domandare quale posizione reciproca occupino i livelli che corrispondono a una data configurazione elettronica.

Per via empirica si è potuto stabilire che

1°) *fra i livelli propri di una data configurazione elettronica il più basso* (energia di legame massima) *è quello che*

(1) Molti dei livelli di questa tabella si presentano più di una volta. Noi abbiamo omesso l'indicazione del numero delle volte in cui ogni livello compare (vedere R. C. Gibbs, D. T. Wilber, H. E. White, Phys. Rev., 29, p. 970, 1927).

ha la molteplicità maggiore e il valore più grande del numero quantico azimutale. Nell'elenco delle tabelle superiori l'ultimo termine è quindi il fondamentale della configurazione.

2^0) *qualunque sia il numero quantico azimutale i livelli a molteplicità più elevata sono i più bassi, i livelli a molteplicità minima sono i più alti.* L'ordine di successione essendo appunto quello indicato dalla molteplicità.

3^0) *i livelli delle configurazioni con meno di metà degli elettroni consentiti hanno come sottolivello più basso quello a numero quantico interno più basso; i livelli della seconda metà del gruppo hanno come livello più basso quello a numero quantico interno più elevato.* I primi cioè hanno multipletti normali, gli altri invece multipletti invertiti.

Nel modello vettoriale dell'atomo si giustifica l'esistenza di molti livelli ottici in corrispondenza di una data configurazione nel modo seguente: l'interazione fra le rotazioni elettroniche (S S) scinde il termine unico della configurazione in livelli a diversa molteplicità; in seguito l'interazione fra i vettori L, (L L), separa ognuno dei termini di diversa molteplicità in livelli a diverso numero quantico azimutale. Infine l'interazione fra i vettori L ed S dà luogo alla scissione interna dei livelli a diverso numero quantico interno di ogni molteplicità.

Come la separazione dei livelli a diverso numero quantico interno dipende dal valore del legame (L S), così la separazione dei livelli a diversa molteplicità e quella dei livelli di molteplicità eguale e diverso numero quantico azimutale dipende rispettivamente dalla forza dei legami (S S) ed (L L). La distanza fra livelli a diversa molteplicità in generale supera quella fra livelli a diverso numero quantico azimutale e molteplicità eguale, perchè il legame (S S) è il più forte di tutti.

La ragione del valore elevato di questo legame non è derivabile dal modello vettoriale dell'atomo. Essa è stata data da W. Heisemberg, introducendo un particolare concetto di risonanza fra le rotazioni elettroniche, caratteristico della meccanica quantica. Quest'ultima così ha potuto giustificare

le regole empiriche relative alla posizione reciproca dei livelli ottici di un atomo a più elettroni ottici.

Inutile avvertire che presso i livelli più elevati e negli atomi più complessi le regole semplici enunciate non sono osservate rigorosamente.

14. – L'effetto Zeeman anomalo per atomi a più di un elettrone ottico. La regola delle intensità.

Quando il legame fra i vettori ($L_i S_i$) degli elettroni ottici è del tipo Russell-Saunders i livelli atomici resultanti hanno i tre vettori **L**, **S** e **J** legati fra loro dalle relazioni stesse che valgono per i vettori dell'elettrone di un atomo a un solo elettrone ottico. Se introduciamo l'atomo che si trova in queste condizioni in un campo magnetico, i vettori **L**, **S**, **J** dei suoi livelli si comporteranno alla stessa maniera dei vettori dell'elettrone del caso semplice. Quindi il fattore di scissione g avrà la stessa espressione che nel caso di un atomo a un solo elettrone ottico, salvo che i numeri quantici che compaiono in esso sono quelli dell'atomo e non quelli dell'elettrone. In particolare sarà $s \neq \frac{1}{2}$ ed eguale a 1 per atomi a due elettroni ottici, eguale a $\frac{3}{2}$, 2, ecc. per atomi a tre, quattro, ecc. elettroni ottici. La Tabella LII elenca i valori di g. I livelli semplici non compaiono: per essi è sempre $g = 1$ (salvo per $l = 0$, per cui è $g = \frac{0}{0}$).

Lo studio dell'effetto Zeeman delle righe di un certo atomo serve a riconoscere la natura dei livelli a cui esse sono collegate.

Quando il legame fra i vettori elettronici ($L_i S_i$) non è quello di Russell-Saunders allora il fattore g avrà espressione diversa da quella che conosciamo. Lo studio della scissione anomala delle radiazioni in campo magnetico permette in generale di determinare il valore del fattore di scissione e perciò di raccogliere dati relativi alla natura del legame esistente fra i vettori elettronici dell'atomo.

Non ci occuperemo qui della determinazione di g nei casi di legame diverso da quello di Russell-Saunders. Completiamo piuttosto le nozioni relative all' intensità delle radiazioni che presentano in campo magnetico e fuori campo magnetico le righe di atomi in cui il legame fra i vettori elettronici è del tipo di Russell-Saunders [1].

TABELLA LII – *I valori di g.*

l \ j	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\frac{11}{2}$	0	1	2	3	4	5	6
0	2				doppietti			2				tripletti	
1	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$					$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$				
2		$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$					$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$			
3			$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$					$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{5}{4}$		
4				$\frac{8}{9}$	$\frac{10}{9}$					$\frac{3}{4}$	$\frac{21}{20}$	$\frac{6}{5}$	
0		2			quartetti				2			quintetti	
1	$\frac{8}{3}$	$\frac{26}{15}$	$\frac{8}{5}$					$\frac{5}{2}$	$\frac{11}{6}$	$\frac{5}{3}$			
2	0	$\frac{6}{5}$	$\frac{48}{35}$	$\frac{10}{7}$			$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$		
3		$\frac{2}{5}$	$\frac{36}{35}$	$\frac{26}{21}$	$\frac{4}{3}$			0	1	$\frac{5}{4}$	$\frac{27}{20}$	$\frac{7}{5}$	
4			$\frac{4}{7}$	$\frac{62}{63}$	$\frac{116}{99}$	$\frac{14}{11}$			$\frac{1}{3}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{23}{20}$	$\frac{19}{15}$	$\frac{4}{3}$

In campo magnetico debole si hanno secondo la meccanica quantica i valori delle intensità luminose date nel seguente elenco, in cui $I^{j,\, m_j}_{j-1,\, m_j-1}$ rappresenta l' intensità della componente che proviene dal passaggio j, $j-1$, m_j, m_j-1, ecc.

---

(1) Le regole delle intensità sono dedotte dal cosidetto *principio di corrispondenza* del Bohr, pel quale rimandiamo il lettore ad opere di carattere teorico (v. bibliografia alla fine del capitolo).

a) Caso $j \rightarrow j \pm 1$

$$\mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j-1,\,m_j-1} = \frac{1}{2}(j+m_j)\,(j+m_j-1) \quad \text{comp. ortogonali}$$

$$\mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j-1,\,m_j} = (j+m_j)\,(j-m_j) \quad \text{comp. parallele} \tag{31}$$

$$\mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j-1,\,m_j+1} = \frac{1}{2}(j-m_j)\,(j-m_j-1) \quad \text{comp. ortogonali}$$

b) Caso $j \rightarrow j$

$$\mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j,\,m_j-1} = \frac{1}{2}(j+m_j)\,(j-m_j+1) \quad \text{comp. ortogonali}$$

$$\mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j,\,m_j} = m_j^{\,2} \quad \text{comp. parallele} \tag{31'}$$

$$\mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j,\,m_j+1} = \frac{1}{2}(j-m_j)\,(j+m_j+1) \quad \text{comp. ortogonali}$$

Si verifica facilmente che sono soddisfatte le condizioni:

$$\mathrm{I}^{\,m_j}_{\,m_j} = \mathrm{I}^{\,-m_j}_{\,-m_j}\,, \quad \mathrm{I}^{\,m_j}_{\,m_j \pm 1} = \mathrm{I}^{\,-m_j}_{\,-(m_j \pm 1)}$$

le componenti simmetriche hanno intensità eguale; *e*

$$\mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j',\,m_j-1} + \mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j',\,m_j} + \mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j',\,m_j+1} = \begin{cases} j\,(2j+1) & \text{se } j'=j-1 \\ j\,(j+1) & \text{se } j'=j \end{cases}$$

queste somme sono cioè indipendenti da m_j.

Inoltre

$$\sum_{-(j-1)}^{(j-1)}{}_{m_j} \mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j-1,\,m_j} = \sum_{-j+2}^{j}{}_{m_j} \mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j-1,\,m_j-1} = \sum_{-j}^{(j-2)}{}_{m_j} \mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j-1,\,m_j+1}$$
$$\sum_{-j}^{j}{}_{m_j} \mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j,\,m_j} = \sum_{-j+1}^{j}{}_{m_j} \mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j,\,m_j-1} = \sum_{-j}^{(j-1)}{}_{m_j} \mathrm{I}^{\,j,\,m_j}_{\,j,\,m_j+1} \tag{32}$$

Poichè i passaggi $m_j \rightarrow m_j$ danno luogo alle componenti che vibrano parallelamente al campo e i passaggi $m_j \rightarrow m_j \pm 1$ a quelle che vibrano circolarmente nel piano ortogonale al campo magnetico, le precedenti ci dicono che la somma totale dell'energia irraggiata dalle prime è uguale all'energia totale irrag-

giata dalle altre. Tuttavia poichè le prime mandano radiazione massima solo nella direzione trasversale alla direzione delle linee di forza del campo, mentre le altre suddividono il loro irraggiamento nelle due direzioni, l'ortogonale e la parallela, è chiaro che per osservazione trasversale noi vedremo l' insieme delle componenti parallele al campo con intensità doppia dell' insieme delle componenti ortogonali polarizzate in un determinato verso.

Questi fatti sono verificati dall'esperienza così come quelli relativi all' intensità delle singole componenti. Noi troviamo in particolare valida la legge qualitativa: nelle *transizioni per cui* $\Delta j = \pm 1$ *le componenti parallele più intense sono quelle per cui hanno luogo le combinazioni fra gli* m_j *più piccoli, le componenti ortogonali più intense sono quelle per cui gli* m_j *sono più alti. Nelle transizioni per cui* $\Delta j = 0$ *sono più intense le componenti parallele per cui gli* m_j *sono più elevati e fra le ortogonali quelle per cui gli* m_j *sono più bassi.*

Infatti $I^{j,\, m_j}_{j-1,\, m_j}$ è massimo per $m_j = 0$ e $I^{j,\, m_j}_{j-1,\, m_j \pm 1}$ per $m_j = \pm j$. Analogamente $I^{j,\, m_j}_{j,\, m_j \pm 1}$ è massimo per $m_j = \pm \frac{1}{2}$ e il massimo di $I^{j,\, m_j}_{j,\, m_j}$ si ha per $m_j = \pm j$.

Non ha importanza per noi trascrivere qui le relazioni più complicate che rappresentano le intensità delle radiazioni emesse fuori campo magnetico. Esse in generale dipendono anche dal modo di eccitazione delle righe, cosicchè è necessario definire quello che si intende per *eccitazione normale* a cui si riferiscono le relazioni fornite dalla teoria.

Dicesi *eccitazione normale* quella che si esercita su atomi eguali fra loro che si trovano in istati quantici, che per eguali $n_j\ l_j\ s_j\ j$ differiscono solo per m_j. In questo caso se N è il numero dei livelli in cui questi stati si scindono in campo magnetico debole, le intensità delle righe saranno proporzionali a N. In particolare nel caso del legame di Russell-Saunders le intensità delle righe che provengono dalla combinazione del livello j semplice con tre livelli di un termine triplo $j-1,\ j,\ j+1$ stanno fra loro come

$$2(j-1)+1:2j+1:2(j+1)+1 = 2j-1:2j+1:2j+3$$

Questa relazione naturalmente vale anche per un termine non scisso spontaneamente che si combina con uno scisso. Essa prende il nome di *regola delle somme.*

Dalle relazioni che danno le intensità delle righe si deduce la conferma della legge qualitativa delle intensità data pel caso di un solo elettrone ottico (Cap. VI, § 6), cioè: *l'intensità delle righe con eguale Δj crescono col crescere di j. Se si confrontano fra loro le intensità delle righe che corrispondono ai passaggi $\Delta j = -1, 0, +1$ si trova che la riga più intensa è quella per cui j varia nello stesso senso di l. Questo è tanto più accentuato quanto più alto è j.*

Questa regola qualitativa può porsi accanto all'altra data per l'effetto Zeeman.

Un esempio della validità di questa regola, oltre che presso gli atomi a un solo elettrone ottico, troveremo presso quelli a due elettroni ottici.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

F. HUND: *Linienspektren und Period. System der Elemente.* Berlin, 1927.

G. BIRTWISTLE: *The New Quantum Mechanics.* Cambridge, 1928.

E. FERMI: *Introduzione alla fisica atomica.* Bologna, 1928.

O. LAPORTE: *Theorie der Multiplettspektren* «Grundlagen der Astrophysik» Bd. III, Zweite Hälfte, Th. III, Berlin, 1930.

L. PAULING e S. GOUDSMIT: *The Structure of Line Spectra.* New York, 1930.

A. CARRELLI: *La teoria quantistica.* Esposizione critica della nuova fisica. Roma, 1931.

CAPITOLO X.

SUGLI ATOMI A PIÙ DI UN ELETTRONE OTTICO

1. Gli atomi a due elettroni ottici e i loro spettri. - 2. Esperienze del Füchtbauer e del Wood. - 3. Lo spettro dell'elio normale e della sua sequenza isoelettronica (Li^+ e Be^{+2}). - 4. Il carattere dei livelli per alcuni atomi a due elettroni ottici. - 5. Gli stati metastabili del mercurio e la loro vita media. - 6. I livelli spostati degli atomi a due elettroni ottici. - 7. L'effetto Zeeman per gli atomi a due elettroni ottici. - 8. Cenno alla spettroscopia degli atomi a tre elettroni ottici - 9. Lo spettro d'arco del cromo. - 10. Conclusione.

1. – Gli atomi a due elettroni ottici e i loro spettri.

Una semplice verifica dei principi generali da cui derivano le strutture spettrali più comuni di un atomo complesso possiamo ottenere dallo studio degli spettri di atomi a 2 e 3 elettroni ottici.

Come resulta dall'esame della tavola periodica (Cap. VII, § 5) gli atomi a due elettroni ottici sono: elio, i metalli alcalino terrosi, Be, Mg, Ca, Ba, Ra, più Zn, Cd, Hg e gli ioni delle loro sequenze isoelettroniche. Sono da aggiungere alcuni ioni dei tre gruppi di passaggio e, fra gli ioni delle terre rare, il Pr^{+3}.

Nella Tabella LIII sono elencati gli atomi a due elettroni ottici con la loro configurazione elettronica fondamentale.

Tutti gli atomi e gli ioni nella configurazione s^2 hanno lo stato ottico fondamentale $^1S_0$.

Lasciamo da parte per ora gli ioni che hanno una configurazione fondamentale d^2 e f^2, di cui poco si conosce.

Gli stati eccitati più comuni degli atomi a configurazione fondamentale s^2 si hanno quando uno degli elettroni non

si sposta dalla sua configurazione, mentre l'altro sale a livelli **s, p, d, f** di numero quantico totale per lo più superiore a quello della configurazione s^2.

TABELLA LIII.

He	Li^{+}	Be^{+2}	B^{+3}	C^{+4}	N^{+5}	$1s^2$
Be	B^{+}	C^{+2}	N^{+3}	O^{+4}	F^{+5}	$2s^2$
Mg	Al^{+}	Si^{+2}	P^{+3}	S^{+4}	Cl^{+5}	$3s^2$
Ca	—	—	—	—	—	$4s^2$
Zn	Ga^{+}	Ge^{+2}	As^{+3}	Se^{+4}	Br^{+5}	
Sr	—	—	—	—	—	$5s^2$
Cd	In^{+}	Sn^{+2}	Sb^{+3}	Te^{+3}	J^{+5}	
Ba	—	—	—	—	—	$6s^2$
Hg	Tl^{+}	Pb^{+2}	Bi^{+3}	Po^{+4}	85^{+5}	
Ti^{+2}	V^{+3}	Cr^{+4}	Mn^{+5}	Fe^{+6}		$3d^2$
Zr^{+2}	Nb^{+3}	Mo^{+4}				$4d^2$
Hf^{+2}	Ta^{+3}	W^{+4}				$5d^2$
Pr^{+3}						$4f^2$

Si hanno quindi i livelli ottici eccitati elencati nella Tabella LIV. Si vede che esistono termini semplici e termini tripli.

TABELLA LIV.

Configurazione	Livelli	
s^2	$^1S_0$	
s.s	$^1S_0$	$^3S_1$
s p	$^1P_1$	$^3P_{012}$
s d	$^1D_2$	$^3D_{123}$
s f	$^1F_3$	$^3F_{234}$

Le combinazioni fra termini semplici danno luogo a serie di righe semplici, quelle fra termini tripli a serie di righe multiple. Qualche volta (Cap. IX, § 11) possono avvenire transizioni fra termini semplici e tripli e allora si ottengono serie di righe semplici o doppie secondo le transizioni che sono possibili.

Queste previsioni sono confermate dalla sistematica delle radiazioni dei metalli alcalino terrosi.

Con la nota rappresentazione simbolica le serie che si incontrano presso questi elementi si indicano come segue:

Serie di singoletti

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Serie principale} & \nu = 1^1S - m^1P\,, & m = 2,\ 3,\ 4,\dots \\ \text{I Serie accessoria} & \nu = 2^1P - m^1D\,, & m = 3,\ 4,\ 5,\dots \\ \text{II Serie accessoria} & \nu = 2^1P - m^1S\,, & m = 2,\ 3,\ 4,\dots \\ \text{Serie di Bergmann} & \nu = 3^1D - m^1F\,, & m = 4,\ 5,\ 6,\dots \end{array}\right\} \quad (2)$$

Serie di termini tripli

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Serie principale} & \nu = \left.\begin{array}{l} 2^3S_1 - m^3P_0 \\ 2^3S_1 - m^3P_1 \\ 2^3S_1 - m^3P_2 \end{array}\right\} & m = 3, 4, 5, \dots \\ \text{I Serie accessoria} & \nu = \left.\begin{array}{l} 2^3P_0 - m^3D_i \\ 2^3P_1 - m^3D_i \\ 2^3P_2 - m^3D_i \end{array}\right\} & m = 3,\ 4,\ 5,.. \\ \text{II Serie accessoria} & \nu = \left.\begin{array}{l} 2^3P_0 - m^3S_1 \\ 2^3P_1 - m^3S_1 \\ 2^3P_2 - m^3S_1 \end{array}\right\} & m = 2,\ 3,\ 4,.. \\ \text{Serie di Bergmann} & \nu = 3^3D_i - m^3F_j & m = 4,\ 5,\ 6,.. \end{array}\right\} \quad (2')$$

È inteso che nelle formule precedenti le cifre non rappresentano i numeri quantici totali della configurazione elettronica, ma i numeri interi della nota frazione empirica che dà il valore numerico del livello corrispondente al simbolo.

Le serie che si incontrano presso gli elementi a due elettroni ottici sono dello stesso tipo di quelle che si trovano presso gli atomi a un solo elettrone; differiscono da queste solo per la molteplicità delle righe.

I numeri quantici interni, indicati nello schema dei livelli con i o j, per la nota condizione

$$(l - s) \leq l \leq (l + s),$$

sono, per i singoli livelli semplici ($s = 0$) e tripli ($s = 1$), quelli della Tab. LV.

TABELLA LV.

$s = 0$		$j = 0$	$s = 1$		$j =$				
	^1S	0		^3S		1			
	^1P	1		^3P	0	1	2		
	^1D	3		^3D		1	2	3	
	^1F	2		^3F			2	3	4

La legge di selezione dei numeri quantici interni è osservata (il passaggio 0 — 0 è tuttavia proibito). Quindi nella serie principale $2^3S_1 - m^3P_{0,1,2}$ sono possibili tutti i passaggi fra il primo e gli altri tre livelli e la serie è di tripletti. La stessa cosa avviene presso la II serie accessoria.

Presso la I serie accessoria e in quella di Bergmann si hanno invece i passaggi indicati nello schema della fig. 150, e quindi sei radiazioni per ogni termine della serie. Spesso per difetto di risoluzione dei livelli o per difetto d'intensità delle righe, non tutti questi passaggi sono rilevabili, e per questa ragione anche le serie II accessoria e di Bergmann sono state considerate in un primo tempo serie di tripletti.

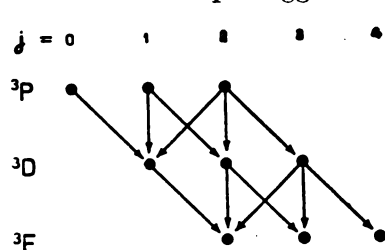



Fig. 150 - Schema della legge di selezione dei numeri quantici interni per le transizioni fra i livelli ^3P, ^3D, ^3F.

Diamo lo schema delle radiazioni del calcio (CaI, fig. 151) come paradigma degli spettri degli elementi a due elettroni ottici nella configurazione fondamentale s^2.

Da esso si può constatare che il primo termine della serie principale di tripletti 2^3S_1 non è il fondamentale, ma è un termine superiore sia a 2^1P_1 che ai 2^3P. Il livello 2^1P_1 è superiore ai 2^3P.

La serie principale di termini tripli e quella di termini semplici non contengono quindi la radiazione di risonanza.

Questa è invece la prima radiazione della serie di combinazione fra termini semplici e termini tripli $1^1S_0 - 3^3P_1$ (le transizioni $1S_0 - 3^3P_0$, $1^1S_0 - 3^3P_2$ sono proibite).

Nella Tabella LVI sono riuniti i potenziali di ionizza-

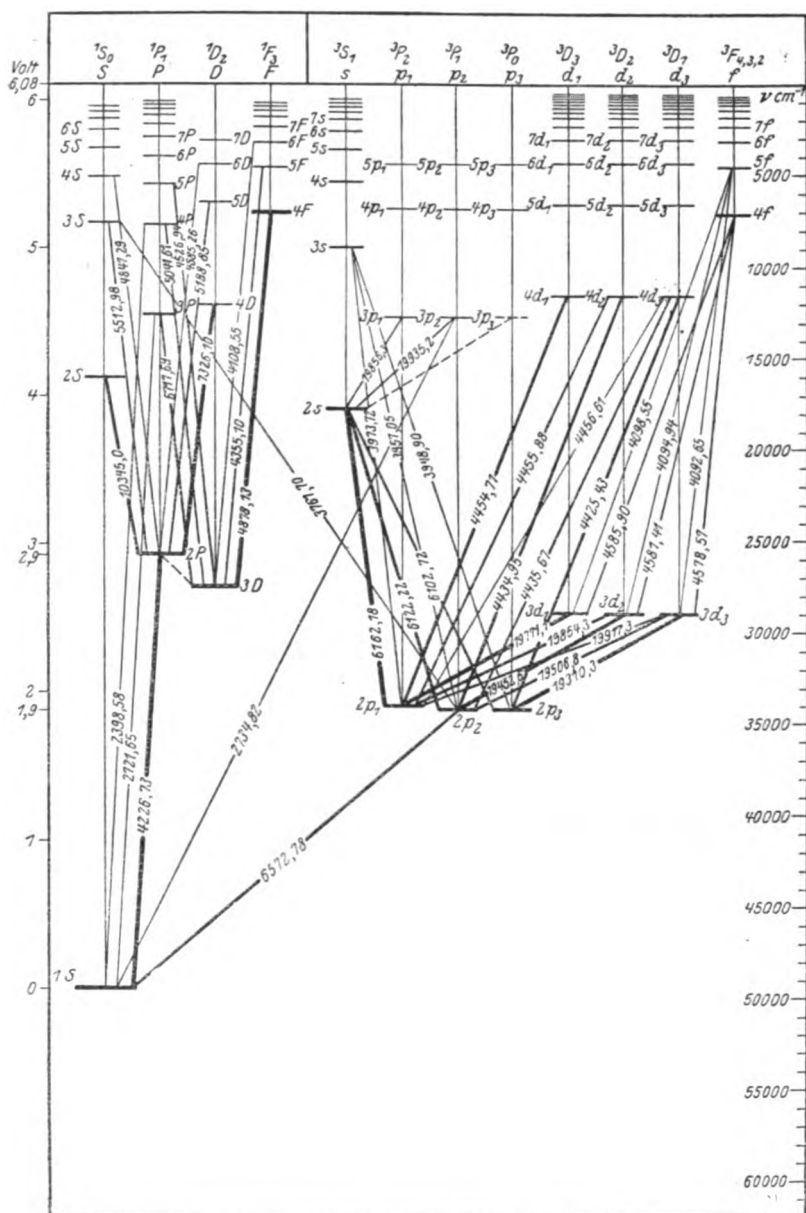
Fig. 151 - Schema dei livelli energetici del calcio (CaI) (Gotrian, Graphische Dartsellung, Bd II, p. 65).

zione e radiazione degli elementi del secondo gruppo. Già nel Cap. V (§ 3) abbiamo dato l'elenco dei potenziali critici del mercurio.

TABELLA LVI – *Potenziali critici del 2° gruppo.*

Elemento e Numero atomico	$1\,^1S_0$ in cm^{-1}	Potenziale di ionizzazione in volt		Linee di risonanza o radiazione					
				$1^1S_0-2^3P_1$ λ in A	Potenziale		$1^1S_0-2^1P_1$ λ in A	Potenziale	
		oss.	calc.		calc.	oss.		calc.	oss.
Be 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg 12	61663	7,75-8,0	7,61	4571,33	2,70	2,65	2852,2	4,32	4,42
Ca 20	49304,8	6,01	6,08	6572,8	1,88	1,90	4226,7	2,92	2,85
Zn 30	75758,6	9,5-9,3	9,35	3076,0	4,02	4,1-4,18	2139,3	5,77	5,65
Sr 38	45924,3	—	5,67	6892,8	1,79	—	4607,5	2,68	—
Cd 48	72532,8	9,0-8,92	8,95	3261,2	3,78	3,95-3,88	2288,8	5,39	5,35
Ba 56	42029,5	—	5,19	7911	1,56	—	5535,5	2,23	—
Hg 80	84181,5	10,20 10,1-10,8 10,3-10,4	10,39	2536,5	4,86	4,90	1849,5	6,67	6,70
Ra 88	—	—	—	—	—	—	4826	—	—

La regola delle intensità è verificata presso i multipletti dei metalli alcalino terrosi. Nelle figg. 152, *a*) 152 *b*), sono date le transizioni e al di sotto sono segnati i rapporti delle intensità delle radiazioni corrispondenti per la I serie accessoria di MgI

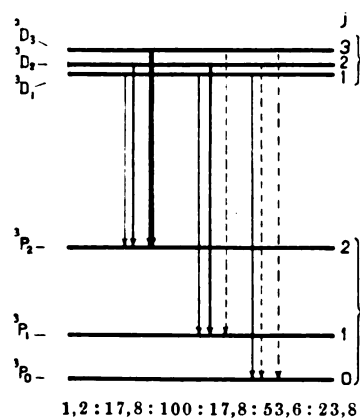



Fig. 152 *a*) - Le transizioni fra i livelli ³D, ³P del magnesio (MgI, I serie accessoria) e i loro rapporti di intensità.

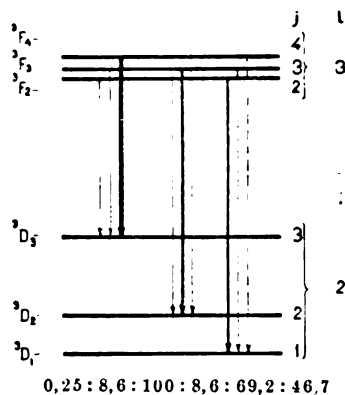



Fig. 152 *b*) - Le transizioni fra i livelli ³F, ³D del magnesio (MgI, serie di Bergmann) e i loro rapporti di intensità.

($^3P - {}^3D$). Per essa è $\Delta l = -1$: le righe più intense sono quelle per cui $\Delta j = -1 : 3 \rightarrow 2,\ 2 \rightarrow 1,\ 1 \rightarrow 0$; seguono le $1 \rightarrow 1$ e $2 \rightarrow 2$ a pari intensità: più debole è la $1 \rightarrow 2$ per cui $\Delta j = +1$. La stessa cosa si verifica per i multipletti della serie di Bergmann.

2. – Esperienze del Füchtbauer e del Wood.

C. Füchtbauer e R. W. Wood hanno eseguito esperienze con mercurio che illustrano molto bene lo schema dei livelli di un atomo a due elettroni ottici.

Un tubo di quarzo B, contenente vapori di mercurio a bassa pressione era, nell'esperienza del Füchtbauer, circondato da una lampada di quarzo a vapori di mercurio avente la forma di un manicotto (fig. 153). La luminosità emessa dal vapore contenuto nel tubo centrale era esaminata con uno spettroscopio. Quando la lampada esterna era accesa il tubo interno prima oscuro emetteva radiazione identica a quella dello spettro d'arco ordinario di questo elemento.

Fig. 153 - Disposizione del Füchtbauer per lo studio dell'eccitazione delle righe del mercurio (HgI).

Se però fra i due tubi veniva inserito un cilindro di vetro opaco all'ultravioletto il tubo interno rimaneva oscuro.

La radiazione di risonanza del mercurio è la 2537 A nell'estremo ultravioletto, il tubo di vetro ne sopprime il passaggio dall'arco esterno al tubo interno. Insieme con la scomparsa di questa radiazione scompare la luminosità del vapore di mercurio del cilindro illuminato.

L'atomo di mercurio non eccitato contenuto nel tubo interno ricevendo l'energia del quanto corrispondente alla radiazione di risonanza $1^1S_0 - 2^3P_1$ arriva al livello 2^3P_1 (fig. 154); poi per ulteriore assorbimento d'energia raggiunge il livello superiore 2^3S_1 (§ 5 di questo capitolo). Allora gli elettroni pos-

Fig 154 - Schema dei livelli energetici del mercurio (HgI) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 79).

sono ricadere sul livello 2^3P_2 e si ha la riga verde 5461 A, o sul livello di partenza e si ottiene la 4358 A, oppure sulla 2^3P_0 e si ha la riga più violetta dello spettro visibile del mercurio, la 4047 A. D'altra parte dai livelli 2^3P l'elettrone può pure essere portato ai $3^3D_{2,1}$ e, per restituzione dell'energia assorbita, si avrà allora l'emissione delle radiazioni gialle del mercurio 5770 e 5790 A (transizioni $3^3D_2 \rightarrow 2^1P_1$, $3^3D_1 \rightarrow 2^1P_1$) o anche il gruppo di righe che sta all'inizio dell'ultravioletto ($2^3P_j - 3^2D_{j'}$: 3650, 3655, 3663, 3126, 3132, 2967 A).

Il Wood ha ripetuto l'esperienza del Füchtbauer allontanando un poco la lampada a vapori di mercurio dal tubo di fluorescenza in modo da poter introdurre fra le due filtri convenienti. Questi lasciavano passare regioni diverse della luce di eccitazione secondo la natura del filtro. Così egli poteva controllare i passaggi energetici che conducono dal livello 2^3P_1 ai livelli superiori.

Quando il Wood usò un filtro di vapori di bromo, che assorbe tutta la regione spettrale a grande lunghezza d'onda e lascia passare solo le righe 2537, 2967, 3126, 3132 A, tutta la fluorescenza scomparve dalla regione visibile e gli spettrogrammi presentarono solo le righe ultraviolette 2537, 2967, 3126, 3132, 3655, 3663 A. La spiegazione si deduce facilmente esaminando lo schema dello spettro del mercurio. Per assorbimento della riga 2537 A, gli atomi vengono portati nello stato 2^3P_1. Poichè nel fascio incidente mancano le righe dello spettro visibile non si può avere il passaggio a 2^3S_1 e quindi non compaiono le $2^3P_1 - 2^3S_1$. Invece gli atomi eccitati possono assorbire le righe ultraviolette e quindi si hanno gli stati 3^3D_2 e 3^3D_1. Nell'emissione possono allora presentarsi le radiazioni che partono da questi livelli, cioè le 2967, 3126, 3132, 3655, 3663 A, che sono appunto quelle osservate oltre la 2537 A.

È interessante notare che la riga 3650 A, della I serie accessoria, manca. Essa non si può formare, anche se per emissione delle radiazioni 3655, 3663 A si forma lo stato 2^3P_2, perchè nella luce incidente manca la 3650, che è l'unica riga che può far compiere all'atomo il passaggio verso 3^3D_3. Invece nell'emissione della riga 2967 A si può formare lo

stato 2^3P_0 che assorbe poi nuovamente la radiazione contenuta nella lampada eccitatrice della stessa lunghezza d'onda.

Allora si hanno atomi che stanno forzatamente nello stato $3D_1$ e le radiazioni che partono da questo vengono rinforzate.

3. – Lo spettro dell'elio normale e della sua sequenza isoelettronica (Li^+ e Be^{+2}).

Le righe più intense dello spettro d'arco dell'elio sono note dal 1868 e sono state trovate da N. Lockyer nella cromosfera solare. In laboratorio esse sono state ottenute dal Crookes con un campione del gas che W. Ramsay riuscì a preparare per la prima volta estraendolo da cleveite. Si riconobbe l' identità del gas preparato dal Ramsay con quello esistente nella cromosfera solare dalla coincidenza delle righe gialle dell'elio con le righe D_3 della cromosfera solare.

Nello spettro dell'elio normale vennero subito notati due gruppi di serie, che avevano carattere in apparenza eguale e che condussero a supporre che l'elio fosse costituito di due gas diversi, i quali vennero indicati come *parelio* e *ortoelio*.

In effetto si trattava delle serie di righe semplici (parelio) e delle serie di tripletti (ortoelio) proprie di tutti gli elementi a due elettroni ottici.

Alle serie di righe semplici appartengono le righe

20582, 5016, 3965, 3614, 3448 A, 1^1S — n^1P, Serie principale
6678, 4922, 4388, 4144, 4009 A, 2^1P — n^1D, I Serie accessoria
7281, 5048, 4438, 4169, 4024 A, 2^1P — n^1S, II Serie accessoria

dello spettro visibile e del primo ultravioletto. Le altre righe note dell'elio appartengono alle serie di termini tripli.

In effetto l'esame di queste righe, eseguito con strumenti a forte potere risolvente, le fa giudicare solo doppie. Così la riga rossa è composta di due elementi, 7065,19 A intensa e 7065,71 A debole. La riga gialla appare composta della 5875,62 A intensa e 5875,96 A debole. Analogamente le 4713 e 4471 A.

Con l'analisi della curva d'annerimento che queste radiazioni producono su una lastra fotografica, si è tuttavia messo in evidenza che la loro struttura è più complessa di quello che appare ed è tale da giustificare l'opinione che essa non differisca dalla struttura dei multipletti corrispondenti alle transizioni fra livelli a diverso numero quantico azimutale degli altri elementi a due elettroni ottici.

Si vede dallo schema dello spettro d'arco dell'elio (fig. 155) che le righe corrispondenti alle transizioni $1^1S - n^1P$ e $1^3S - n^3P$ giacciono nell'estremo ultravioletto. La ricerca dei potenziali critici dell'elio ha dato un potenziale di risonanza a 19,77 e un potenziale di ionizzazione a 24,47 volt.

Le serie tipo Bergmann $^1D_2 - ^1F_3$ e $^3D - ^3F$ giacciono invece nell'ultrarosso.

Presso l'elio gli stati 2^1S_0 e 2^3S_1 stanno più bassi dei livelli 2^1P_1 e $2^3P_{0,\,1,\,2}$, contrariamente a quanto avviene presso i metalli alcalino-terrosi. In seguito a eccitazione di questi livelli non possono quindi aver luogo abbassamenti d'energia dell'atomo con emissione normale di radiazione (stati metastabili).

Tuttavia da G. Kruger (1) è stata osservata una riga a 601,418 A, che egli ritiene dovuta al passaggio $1s^2\,{}^1S_0 - 1s2s\,{}^1S_0$.

Un'altra differenza esiste fra lo spettro dell'elio e quello di altri atomi a due elettroni ottici, per esempio il mercurio. Presso l'elio non si trovano intercombinazioni fra livelli semplici e livelli tripli, che invece presso il mercurio corrispondono a righe molto intense. La ragione di questo è stata già esposta nel Cap. IX (§ 11).

Lo spettro di Li^+ è stato studiato da Schüler e Werner, e da A. Ericson e B. Edlén. Questi ultimi hanno trovato per le prime righe della serie $1^1S_0 - n^1P_1$ i valori 199,26, 177,99, 171,54 A.

Gli stessi Ericson ed Edlén hanno misurato per la prima riga della stessa serie di Be^{+2} 100,25 A.

---

(1) La riga che il Lyman ha attribuito a questo passaggio, 600,019 A, è secondo il Kruger una banda di He_2 (Phys. Rev., 36, p. 855, 1930).

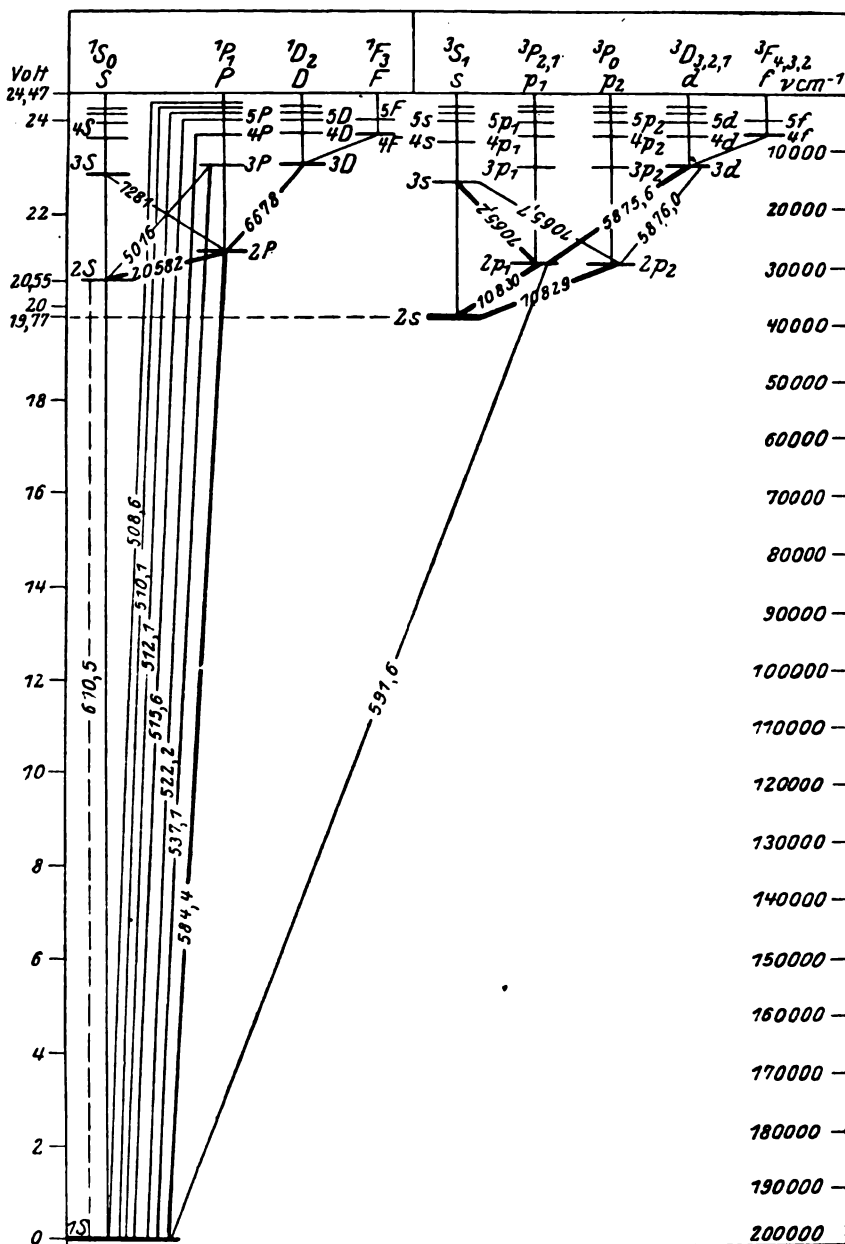



Fig. 155 - Schema dei livelli energetici dell'elio (HeI) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p, 79).

4. – Il carattere dei livelli per alcuni atomi a due elettroni ottici.

Riproduciamo nelle fig. 156, 157 i diagrammi del Moseley per le sequenze isoelettroniche di berillio e magnesio e le commentiamo così come abbiamo fatto per i diagrammi analoghi degli elementi a un solo elettrone ottico.

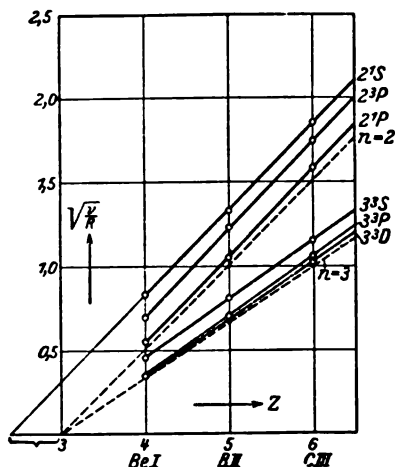



Fig. 156 - Diagramma del Moseley per la sequenza del berillio.

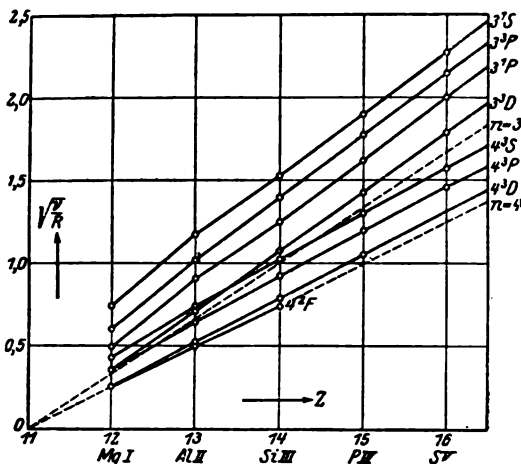



Fig. 157 - Diagramma del Moseley per la sequenza del magnesio.

Il primo numero quantico totale della configurazione elettronica per la sequenza del berillio è $n = 2$ e il livello fondamentale è $^1S_0$; questo conferma che il 4° elettrone presso tutti gli atomi si trova sul primo livello L come il terzo. Il numero di schermo teorico è prossimo a 3.

Per la sequenza del magnesio il primo numero quantico totale è $n = 3$ e il livello fondamentale è ancora $^1S_0$. Il 12° elettrone è quindi connesso al primo livello M presso tutti gli atomi della tavola periodica. Il numero di schermo teorico è 11 circa.

I livelli S e P a numero quantico totale $n = 2$ della sequenza del berillio e quelli a numero quantico totale $n = 3$ della sequenza del magnesio si scostano fortemente dalla traccia dei livelli idrogenoidi (punteggiate nelle figure). I

numeri di schermo relativi sono nei due casi molto inferiori a 3 e a 11. I livelli in questione sono dunque molto penetranti.

Mediante la relazione (29) del Cap. IX

$$\Delta\nu' = \frac{\alpha^2 R (Z - \sigma)^4}{n^3 l (l+1)}$$

calcoliamo, dalla separazione sperimentale fra i livelli estremi dello stato quantico 2^3P per le due sequenze, i numeri di schermo σ. Otteniamo i valori della Tabella LVII.

TABELLA LVII.

Z, Atomo	$\Delta\nu'$	$Z-\sigma$	σ	Z, Atomo	$\Delta\nu'$	$Z-\sigma$	σ
4 Be	3,02	1,70	2,30	12 Mg	60,81	4,87	7,13
5 B^+	22,8	2,81	2,19	13 Al^+	187,3	6,45	6,55
6 C^{+2}	79,1	3,84	2,16	14 Si^{+2}	394	7,77	6,23
7 N^{+3}	204,1	4,86	2,14	15 P^{+3}	696,3	8,96	6,04
8 O^{+4}	459,5	5,96	2,04	16 S^{+4}	1128,1	10,11	5,89
				17 Cl^{+5}	1720,1	11,23	5,77

Le orbite 2^3P del berillio cioè pervengono fin quasi all'orbita K, scendendo al di sotto del terzo elettrone; quelle

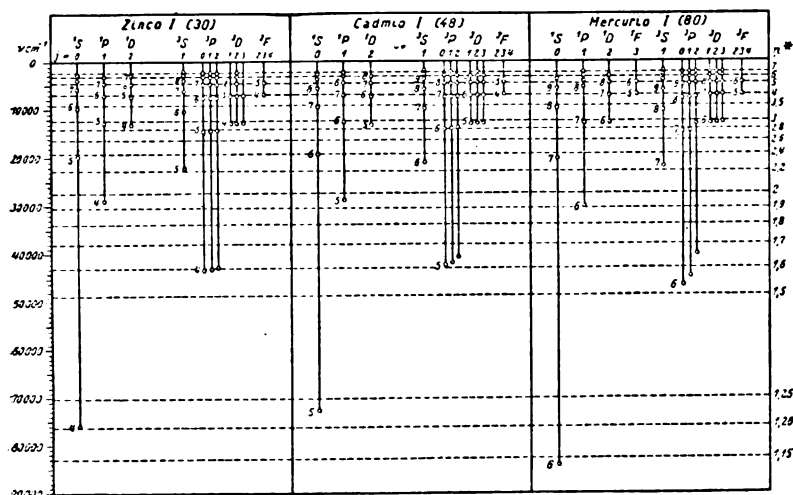



Fig. 158 - Schema dei livelli energetici secondo Gotrian di zinco, cadmio e mercurio (Graphische Darstellung, Bd II, p. 131).

della sequenza del magnesio si addentrano molto nella schiera L.

Abbiamo già parlato nel Cap. IX (§ 12) della separazione parziale fra i livelli a diverso numero quantico interno dei tripletti. Diamo lo schema di Gotrian pei livelli di Zn, Cd, Hg (fig. 158), da cui si vede che solo le orbite ^3F sono idrogenoidi pei primi due elementi, mentre anche queste non lo sono presso il mercurio.

5. – Gli stati metastabili del mercurio e la loro vita media.

Come presso l'elio dai livelli $^1S_0$ e $^3S_1$ non si può scendere a livelli più bassi, così dai livelli 2^3P_0 e 2^3P_2 del mercurio e di altri atomi a due elettroni ottici, non si scende sul livello fondamentale; essi cioè sono metastabili (Cap. IX, § 11).

Lo stato 2^3P_0 del mercurio ha una vita media dell'ordine di 10^{-3} sec., mentre lo stato 2^3P_2 l'ha dell'ordine di 10^{-7} sec., cioè sempre più elevata di quella propria degli altri stati eccitati del mercurio e di altri atomi, che è di 10^{-8} sec.

La lunga durata della vita dello stato 2^3P_0 è dimostrata anche dal fatto che in certe condizioni le due righe 4047 e 2967 A, che hanno 2^3P_0 come livello di partenza, possono ottenersi in assorbimento da vapori freddi di mercurio. Il Wood illuminava con la riga di risonanza 2537 A un tubo contenente vapori di mercurio mescolati con quantità variabili di N_2, He, CO_2. Questo tubo era inserito sul cammino della radiazione emessa da vapori del mercurio stesso. Specialmente in presenza di azoto, a pressione compresa fra 0,1 e 2 mm di mercurio, la riga 4047 A era fortemente assorbita. Piccole quantità di vapor d'acqua rendono l' inversione anche più evidente.

Lo stesso effetto si può ottenere in assenza di gas estranei quando la pressione del mercurio non è molto bassa.

In seguito ad assorbimento della 2537 A l'atomo di mercurio sale al livello 2^3P_1. Durante la collisione con gli altri atomi presenti perde 0,19 Volt della sua energia di eccitazione e cade nello stato 2^3P_0, che è più basso. Solo se questo stato possiede una vita media molto elevata le radiazioni

incidenti 4047 e 2967 A possono far compiere all'atomo le transizioni ai livelli 2^3S_1 e 3^3D_1, che hanno appunto come conseguenza il loro assorbimento.

La pressione parziale del gas estraneo o quella totale del vapore di mercurio stesso, hanno influenza sulle manifestazioni del fenomeno, perchè l'esistenza dello stato 2^3P_0 dipende dagli urti di atomi instabili con altri atomi e per ottenere una notevole concentrazione di atomi metastabili occorre che gli urti efficaci siano relativamente frequenti. Gli stessi stati insieme con 3^1D sono metastabili anche presso il calcio e stati metastabili in generale si trovano in tutti gli spettri degli elementi più complicati.

Da questi stati, in condizione di rarefazione elevate dei gas o vapori, possono aver luogo transizioni energetiche che normalmente hanno piccola probabilità, come quelle per cui è $\Delta l_i = 0$ (legge di selezione dei numeri quantici azimutali, Cap. IX, § 11).

Con queste transizioni J. S. Bowen nel 1928 ha spiegato l'origine di righe intense dovute a N^+, O^+, O^{+2} provenienti dalle nebulose. J. S. Mac Lennan ha identificato con la transizione proibita $2s^22p^4\,{}^1D_2 - 2s^22p^4\,{}^1S_0$ dell'ossigeno la riga verde 5577,35 A, che si trova nelle aurore boreali e nella luce notturna diffusa dal cielo.

6. – I livelli spostati degli atomi a due elettroni ottici.

Presso i metalli alcalino terrosi e le loro sequenze isoe lettroniche troviamo livelli e radiazioni che non rientrano nello schema già descritto. L'interpretazione di questi livelli è dovuta a H. N. Russell. Egli ha supposto che essi siano determinati dall'eccitazione contemporanea di ambedue gli elettroni ottici.

Quando un elettrone ottico rimane su un livello **s** mentre l'altro passa sul più prossimo livello **p**, i livelli ottici dell'atomo sono ^1P e ^3P. Ma se anche il primo elettrone sale sul livello **p**, la configurazione elettronica dell'atomo è p^2 e si hanno i livelli ottici $^1(SD)$ e $^3P'$. È chiaro che il livello $^3P'$ della configurazione p^2 supera il livello ^3P della confi-

gurazione **sp** dell'energia necessaria per portare un elettrone da **s** a **p**.

Il valore di quest'energia si può ricavare dalle seguenti considerazioni. Quando nelle condizioni normali viene allontanato dall'atomo uno degli elettroni ottici, l'ione monovalente si trova nella configurazione s e il suo stato fondamentale è 1^2S. Quando dall'atomo a due elettroni ottici viene allontanato un elettrone ottico, mentre l'altro si trova sul livello **p**, l'ione monovalente si trova nella configurazione **p** e il suo stato fondamentale è 2^2P. Quindi il lavoro necessario per portare l'elettrone da **s** a **p** corrisponde alla differenza fra 1^2S e 2^2P, che non è altro che la transizione della radiazione di risonanza dell'atomo stesso ionizzato una volta.

Quindi $^3P'$ supera ^3P dell'energia corrispondente alla radiazione di risonanza dell'ione monovalente.

Quando l'atomo ritorna dalla configurazione $\mathbf{p}^2$ alla **sp** si ha l'emissione della radiazione $^3P' - {}^3P$, che prossimamente corrisponde a $1^2S - 2^2P$ dell'ione monovalente.

Per $^3P'$ è $\Sigma\, l_i = 2$ pari, mentre per ^3P è $\Sigma\, l_i = 1$ dispari; quindi nella transizione $^3P' - {}^3P$ la legge di selezione formulata dal Laporte per i numeri quantici azimutali è soddisfatta (Cap. IX, § 11).

In effetto presso lo spettro d'arco del magnesio si trovano termini $^3P'$ che stanno al disopra dei termini normali ^3P della frequenza corrispondente alla riga di risonanza di Mg^+. La stessa cosa Millikan e Bowen hanno trovato presso Al^+, Si^{+2}, P^{+3}, S^{+4} e presso la frequenza isoelettronica del berillio.

Presso lo spettro d'arco del calcio (CaI) si trovano pure termini $^3P'$ che superano i ^3P di quanto il termine ^2D di Ca^+ supera il termine ^2S.

L'interpretazione di questi livelli è chiara. Il livello $^3P'$ di CaI proviene dalla configurazione elettronica **dp** per cui ambedue gli elettroni sono eccitati e uno sta su un livello del tipo **p**, mentre l'altro si è elevato a un livello **d**.

Le serie che si generano dalla configurazione **pd** con-

vergono alla configurazione 3d del calcio ionizzato una volta.

La fig. 159 rappresenta il diagramma del Gotrian pei livelli del calcio in cui compaiono i livelli spostati.

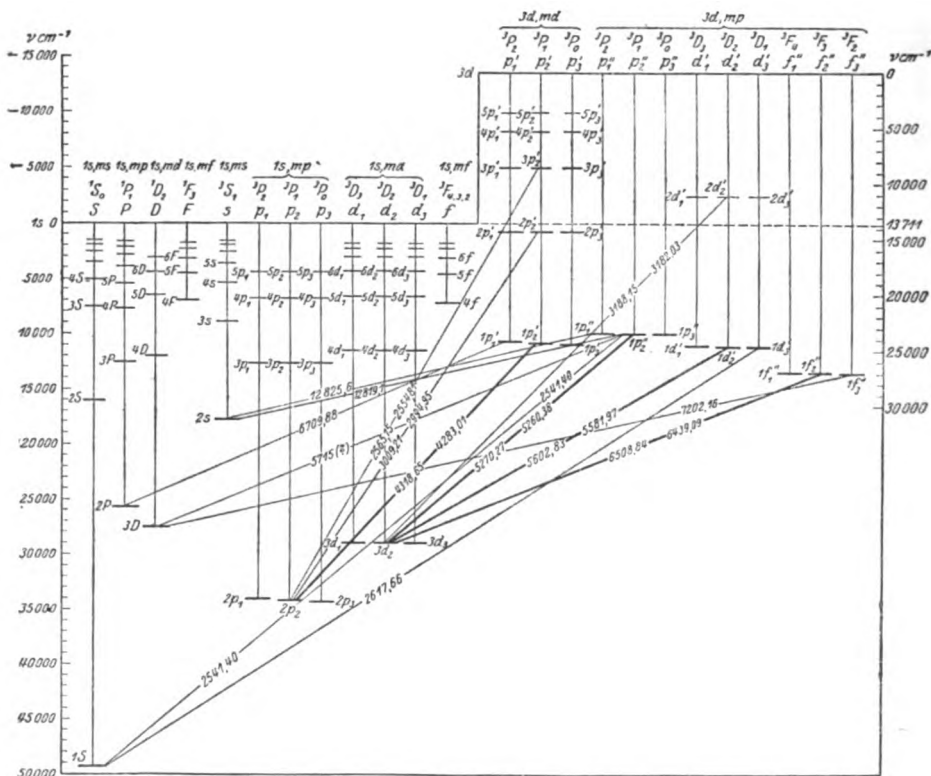



Fig. 159 - Schema dei livelli energetici normali e spostati del calcio (CaI) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 156).

7. – L'effetto Zeeman per gli atomi a due elettroni ottici.

La separazione $\Delta\nu$ di un livello in funzione della separazione normale $\Delta\nu_0$ in un campo magnetico debole di intensità 1 è data da $\dfrac{\Delta\nu}{\Delta\nu_0} = m_j g$, ove m_j è una delle componenti di **J** nella direzione del campo magnetico e g, nel caso del legame di Russell-Saunders, ha il valore noto (Cap. IX, § 2).

Solo i livelli per cui $j = 0$ non si scindono in campo magnetico; tali sono ad esempio nel caso nostro il fondamentale $^1S_0$ e l'eccitato $^1P_0$.

La fig. 160 dà l'orientazione dei vettori **J** pei casi $j = 1$ e $j = 2$, insieme con le diverse scissioni che presentano livelli per cui l ed s sono diversi e cioè è diverso il fattore g. I

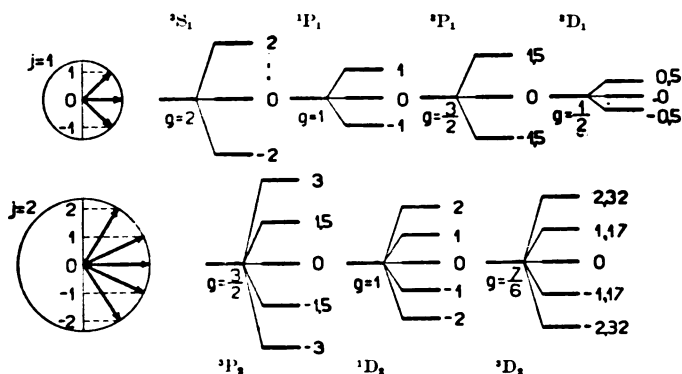
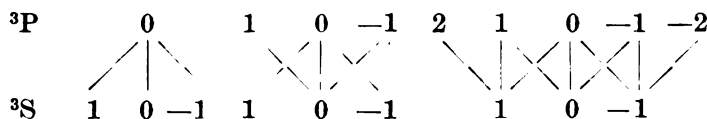



Fig. 160 - L'orientazione dei vettori corrispondenti a $j = 1$ e $j = 2$ e la separazione di alcuni livelli in campo magnetico debole.

valori numerici di questo fattore si ricavano dalla Tab. LII del Cap. IX (§ 14). Le separazioni sono proporzionali a $m_j g$, cioè si è presa come unità di misura la separazione dell'effetto Zeeman normale.

Vogliamo dare ora un esempio della separazione delle radiazioni che corrispondono alla transizione $^3S_1 - {}^3P_{0,1,2}$.

Pei livelli scissi di questo tipo si presentano come possibili i passaggi sotto elencati a causa della legge di selezione dei numeri magnetici ($\Delta m_j = 0, \pm 1$):

Nella riga inferiore stanno gli m_j pel livello $^3S_1$, nella superiore quelli dei tre livelli ^3P, $j = 0$, $j = 1$, $j = 2$.

Queste transizioni danno luogo alle componenti $m_j'g' - m_j g$ di cui lo spostamento dalla posizione originale della riga è calcolato nella tabelletta seguente:

		0 → 0	[0]	0 → 0	0	
0 → 0	0	1 → 1	1.5−2=−0.5	1 → 1	1.5−2=−0.5	∥
		−1 → −1	−1.5+2=+0.5	−1 → −1	−1.5+2=+0.5	
0 → 1	0−2=−2	0 → 1	0−2=−2	2 → 1	3−2=+1	
		0 → −1	0+2=+2	−2 → −1	−3+2=−1	
0 → −1	0+2=+2	1 → 0	1.5−0=+1.5	0 → 1	0−2=−2	
		−1 → 0	−1.5−0=−1.5	0 → −1	0+2=+2	⊥
				1 → 0	1.5−0=+1.5	
				−1 → 0	−1.5−0=−1.5	

In essa le componenti polarizzate parallelamente al campo sono indicate con ∥; quelle polarizzate ortogonalmente al campo con ⊥.

La fig. 161 riproduce lo schema di scissione delle tre radiazioni $^3S_1 - P_{0,1,2}$ in iscala normale.

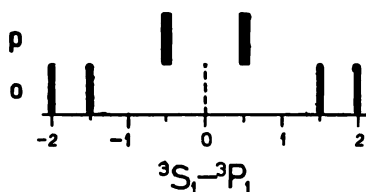
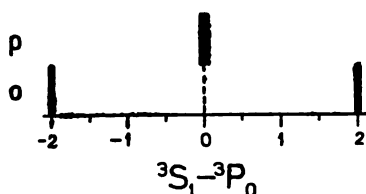



Fig. 161 - La scissione del tripletto $^3S_1 - ^3P_{0,1,2}$ dello zinco in campo magnetico debole.

Nella Tavola XII allegata al Cap. VIII sono le fotografie delle scissioni in campo magnetico debole del tripletto brillante dello spettro d'arco dello zinco le quali corrispondono appunto a queste transizioni di livelli.

La 4680 A ($^3S_1 - P_0$) dà luogo a un tripletto di componenti con separazione doppia della normale (n. 5 della Tavola). La 4722 A ($^3S - ^3P_1$) presenta un sestetto di righe (n. 6) di cui due polarizzate parallelamente e quattro ortogonalmente al campo magnetico (n. 3). La 4810 A ($^3S_1 - ^3P_2$) si separa in nove righe separate l'una dall'altra da un intervallo seminormale.

In effetto nell'elenco dei passaggi relativi alla $^3S_1 - {}^3P_1$ esiste anche la transizione $0 \rightarrow 0$, che dovrebbe dar luogo a una riga non deviata. Secondo le relazioni (31') (Cap. IX, § 14), che danno l'intensità delle radiazioni nell'effetto Zeeman anomalo, quando $\Delta j = 0$ è $I^{j, m_j}_{j, m_j} = m_j^2$. L'intensità di questa per cui $m_j = 0$ è dunque nulla, ed essa non compare nella scissione della 4722 A dello ZnI.

Potremmo verificare numericamente la validità delle relazioni (31) (31') del Cap. IX valendoci del caso considerato. Limitiamoci a notare che l'intensità delle componenti parallele supera quella delle singole componenti ortogonali, come deve essere se la somma di queste nella direzione trasversale al campo magnetico eguaglia l'intensità delle componenti ortogonali.

Nella transizione $^3S_1 - {}^3P_2$ per cui $\Delta j = 1$ vediamo che la componente parallela più intensa è quella a deviazione 0,00 per cui gli m_j sono più piccoli ($0 \rightarrow 0$) e fra le componenti ortogonali la più intensa è la riga a deviazione normale, per cui gli m_j sono più grandi ($\pm 1 \rightarrow \pm 2$) in accordo con la regola qualitativa delle intensità enunciata pure nel § 14 del Cap. IX. Non occorre insistere qui sulla separazione in campo magnetico forte delle stesse radiazioni che, per quanto sappiamo già dal § 9 del Cap. VIII, debbono dare sempre tripletto normale.

8. – Cenno alla spettroscopia degli atomi a tre elettroni ottici.

Gli atomi a tre elettroni ottici più notevoli sono i metalli terrosi *boro*, *alluminio*, *gallio*, *indio*, *tallio* e le loro sequenze isoelettroniche.

TABELLA LVIII – *Le sequenze isoelettroniche dei metalli terrosi.*

B	C^{+}	N^{+2}	O^{+3}	F^{+4}
Al	Si^{+}	P^{+2}	S^{+3}	C^{+4}
Ga	Ge^{+}	As^{+2}	Se^{+3}	Br^{+4}
In	Sn^{+}	Sb^{+2}	Te^{+3}	J^{+4}
Tl	Pb^{+}	Bi^{+2}	Po^{+3}	85^{+4}

Possono pure annoverarsi fra gli atomi a tre elettroni ottici alcuni elementi e ioni dei gruppi di passaggio e delle terre rare, ma di essi qui non ci occuperemo.

La configurazione elettronica fondamentale delle sequenze citate è la s^2p, mentre le configurazioni eccitate sono s^2d, s^2f,... sp^2, spd,... Con la regola di Russell-Breit si possono dedurre dalle configurazioni i livelli ottici più comuni, che sono i seguenti:

s^2p	^2P			
s^2d	^2D			
s^2f	^2F			
sp^2	^2S	$^2D'$	$^2P'$	^4P

Il loro stato fondamentale è dunque il livello doppio $^2P\left(j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)$.

I livelli della configurazione sp^2 sono spostati rispetto a quelli della s^2p.

La molteplicità dei livelli conferma la regola enunciata già nel Cap. IX, § 7. Lo schema dei livelli del tallio (fig. 162) fornisce il paradigma dei livelli e degli spettri di questi elementi.

Le serie della vecchia nomenclatura esistono anche presso i metalli terrosi. La serie principale comincia da un termine superiore ai primi termini p ed ha inizio nell'ultrarosso; i primi termini della seconda serie accessoria invece hanno inizio nell'ultravioletto. Presso i metalli alcalini invece la serie principale comincia nella regione visibile o ultravioletta, mentre la seconda serie accessoria ha inizio nell'ultrarosso.

La riga di risonanza è, presso questi elementi, la prima della II serie accessoria che corrisponde presso il tallio al passaggio $^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$ e alla lunghezza d'onda 3776 A. Le righe di questa serie sono anche righe d'assorbimento a temperatura ordinaria. Le proprietà della serie principale dei metalli alcalini qui sono invece godute dalla II serie accessoria.

Le intensità dei doppietti di queste serie del resto sono

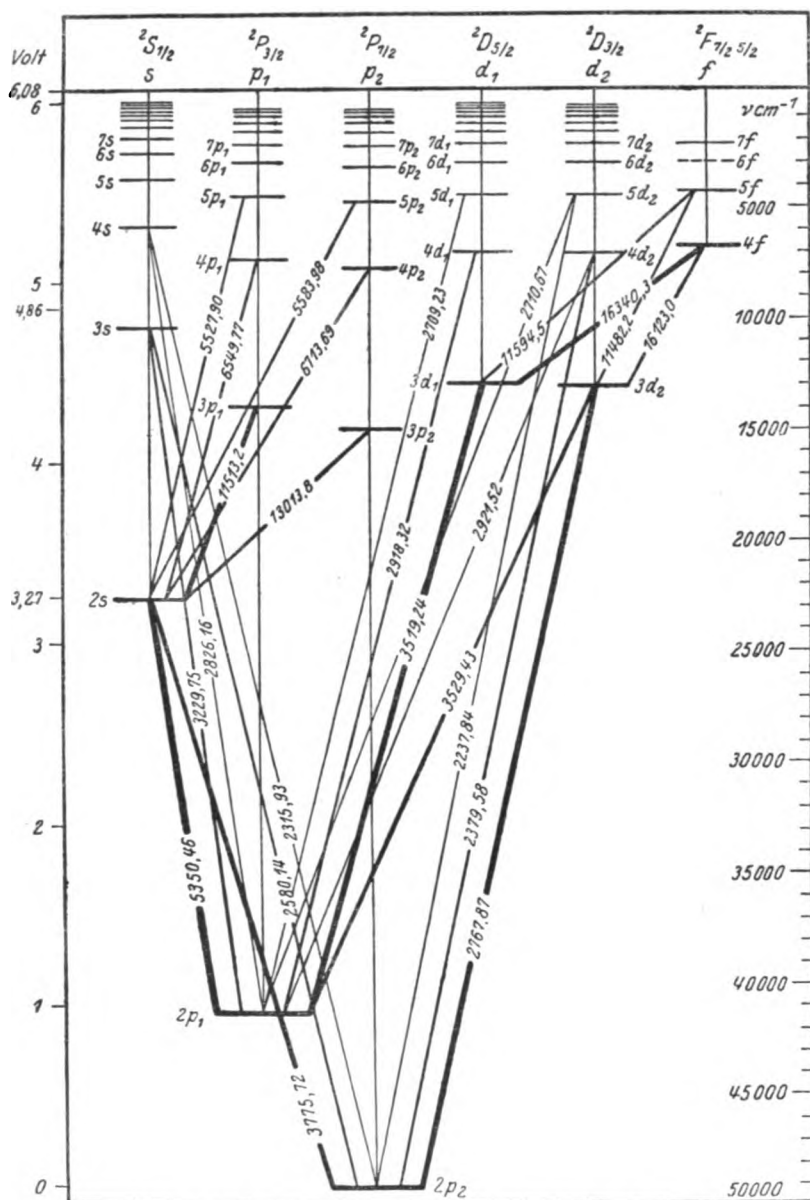



Fig. 162 - Schema dei livelli energetici del tallio (TlI) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd. II, p. 106).

corrispondenti a quelle che si trovano presso i metalli alcalini.

Anche di queste sequenze da Millikan e Bowen sono stati eseguiti gli schemi del Moseley pei livelli ottici. Diamo lo schema per la sequenza del boro (fig. 163) e per quella dell'alluminio (fig. 164).

Essi confermano che il legame del 5° e del 13° elettrone ha luogo sulla seconda orbita delle schiere L ed M rispet-

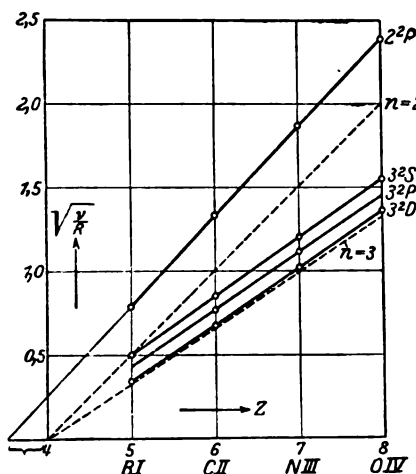



Fig. 163 - Diagramma del Moseley per la sequenza del boro.

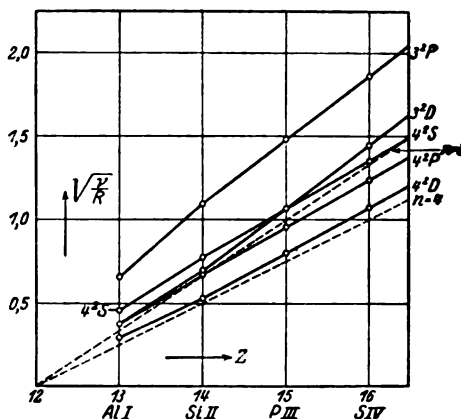



Fig. 164 - Diagramma del Moseley per la sequenza dell'alluminio.

tivamente. Infatti il livello di energia più alta è in ambo i casi del tipo ^2P e il numero quantico totale è nel primo caso $n = 2$ e nel secondo $n = 3$.

Il numero di schermo teorico dovrebbe essere 4 e 12 rispettivamente. In effetto vediamo che i livelli ^2P si scostano molto in ambedue i casi dalla traccia dell'orbita idrogenoide corrispondente, e il numero di schermo è sempre inferiore al teorico.

Dai valori sperimentali delle separazioni dei livelli doppi si calcolano per la sequenza dell'alluminio numeri di schermo che stanno fra 7,30 (Al) e 6,10 (Cl^{+4}). Le orbite ^2P dell'alluminio e della sua sequenza penetrano nella schiera L dopo aver superato i due elettroni s della schiera M.

TABELLA LIX.

Al	Si+	P+²	S+³	Cl+⁴	
112,07	287	559,5	950,2	1500,2	$\Delta\nu'$
7,33	6,82	6,52	6,32	6,15	σ

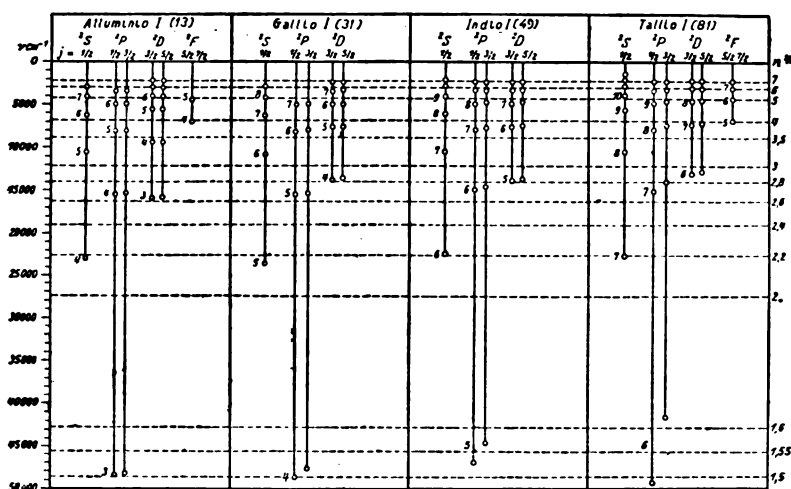



Fig. 165 - Schema dei livelli energetici dei metalli alcalino terrosi secondo il Gotrian (Graphische Darstellung, Bd II, p. 132).

Diamo lo schema del Gotrian pei livelli di alluminio, gallio, indio e tallio (fig. 165) e quello della sequenza dell'alluminio (fig. 166) per completare il giudizio sul carattere dei livelli.

TABELLA LX – *Potenziali critici del 3° gruppo.*

Z ed elemento	$2\,^2P_{1/2} - 2\,^2S_{1/2}$			$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2D_{3/2}$			$2\,^2P_{1/2}$		$2\,^2P_{3/2}$	
	ν'	λ	V	ν'	λ	V	ν'	V	ν'	V
5 B	40040	2497	4,94	47858	2089	5,90				
13 Al	25347	3944	3,13	32434	3082	4,01	48280	5,96	48167	5,95
31 Ga	24787	4033	3,06	34780	2874	4,29	48378	5,97	47552	5,87
49 In	24372	4102	3,01	32891	3039	4,06	46667	5,76	44455	5,49
81 Tl	26477	3776	3,27	36177	2768	4,47	49263	6,08	41470	5,12

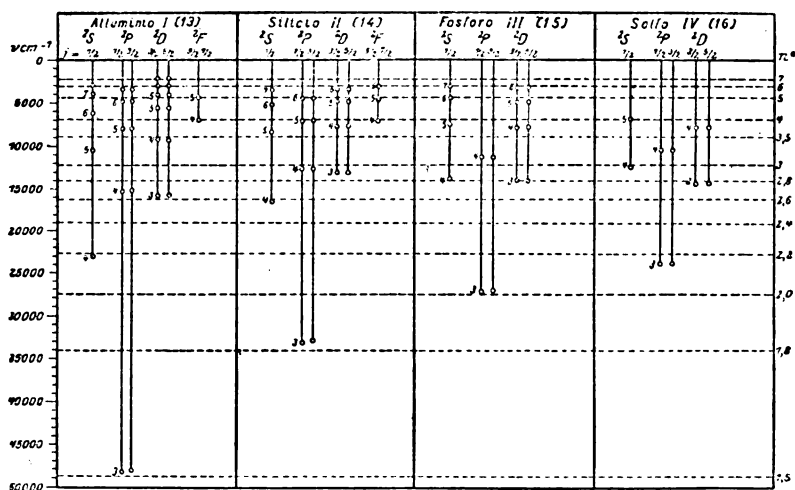



Fig. 166 - Schema dei livelli energetici della sequenza dell'alluminio secondo il Gotrian (Graphische Darstellung, Bd II, p. 116).

9. – Lo spettro d'arco del cromo.

Un esempio istruttivo del modo come dalla conoscenza dei livelli dello ione si può talvolta passare a quella dei livelli del relativo atomo neutro è offerto dal *cromo*. Il numero atomico di questo elemento è 24; esso appartiene al primo gruppo di passaggio con formazione dell'anello 3d.

Lo stato più stabile dello ione Cr^+ è quello per cui i cinque elettroni ottici stanno sui livelli **d** come in Mn^{+2}; cioè la configurazione fondamentale di Cr^+ è la $\mathbf{d}^5$. Le configurazioni eccitate saranno quindi $\mathbf{d}^4.\mathbf{s}$ $\mathbf{d}^4.\mathbf{p}, \ldots$ $\mathbf{d}^3.\mathbf{s}^2, \ldots$ ecc., nelle quali uno o due elettroni sono saliti sui livelli 4s, 4p successivi. A queste configurazioni elettroniche corrispondono i livelli ottici

$$\begin{array}{llll} \mathbf{d}^5 & {}^6S & {}^4G & {}^4D \\ \mathbf{d}^4.\mathbf{s} & {}^6D & {}^4H & {}^4F \\ \mathbf{d}^3.\mathbf{s}^2 & {}^4P & & \end{array}$$

Questi sono i livelli principali dello spettro di Cr^+ e i loro valori sono perfettamente conosciuti.

Il cromo neutro si ottiene da Cr^+ per aggiunta di un

elettrone 4s alla configurazione fondamentale d^5, che ha una relativa stabilità. Per CrI si ha quindi la configurazione fondamentale $d^5.s$ e le eccitate $d^5.p$, $sd^4.s$, $sd^4.p$, $sd^4.d$, ecc.

I livelli che corrispondono a queste configurazioni [1] si ottengono dai livelli della configurazione corrispondente del Cr^+ applicando le regole note: invece del legame fra i singoli L_i ed S_i dei sei elettroni ottici del Cr, terremo invece conto del legame fra i cinque elettroni di Cr^+ come un insieme unico e il nuovo elettrone aggiunto per ottenere il cromo neutro. Quindi per un elettrone s aggiunto a Cr^+ nel livello ottico ^6S della configurazione d^5 avremo i livelli ^7S e ^5S secondo che la componente del momento meccanico del nuovo elettrone si dispone parallela o antiparallela alle componenti dei moti rotatori degli altri cinque elettroni del livello ^6S. Invece per un elettrone **p** avremo nei due casi analoghi i livelli ^7P e ^5P.

La molteplicità dei livelli da pari diventa dispari, come deve avvenire.

La Tab. LXI contiene l'elenco dei livelli principali che resultano in corrispondenza delle singole configurazioni di CrI per i livelli ^6S e ^6D delle configurazioni d^5 e sd^4 di Cr^+.

TABELLA LXI – *Livelli di CrI.*

CrII			CrI		
d^5	^6S	0	$d^5.s$	^7S	0
				^5S	7593
			$d^5.p$	^7P	23305 , 23499
				^5P	26802 , 26787
sd^4	^6D	11964 , 12498	$sd^4.s$	^5D	7750 , 8307
			$sd^4.d$	^5G	20517 , 20519
				^5F	—
				^5D	24277 , 24282
				^5P	21841 , 21857
			$sd^4.p$	^7P	27727 , 27935
				^7D	27825 , 27300
				^7F	24971 , 25771
				^5P	29421 , 29825
				^5D	33338 , 33816
				^5F	30787 , 31280

[1] Le notazioni usate per esse sono giustificate da quanto è detto in seguito.

La fig. 167 rappresenta lo schema dei livelli del CrI; in essa i pallini bianchi rappresentano livelli per cui Σl_i è dispari, i pallini neri invece corrispondono a Σl_i pari. Le combinazioni corrispondenti a radiazione hanno luogo fra termini pari e dispari di livelli appartenenti a configurazioni

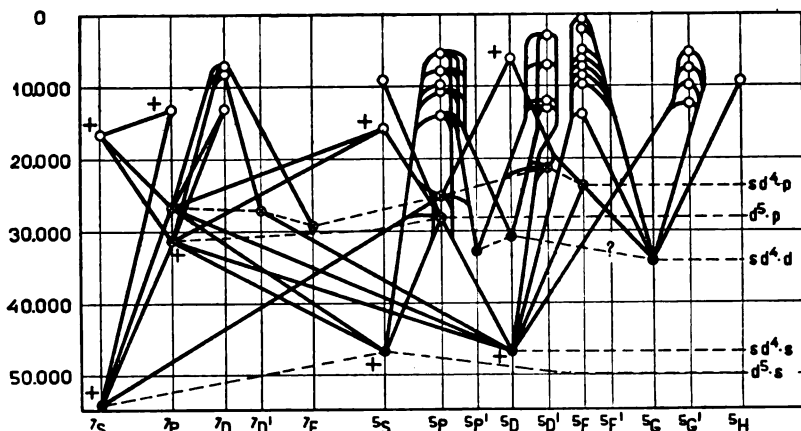



Fig. 167 - Schema dei livelli energetici del cromo (CrI) (Ruark e Urey, Atoms, Molecules and Quanta, p. 308).

diverse, così come vuole la legge di selezione dei numeri quantici azimutali. I termini ^{5}S,^{5}D della configurazione **sd⁴.s** e i ^{5}P′, ^{5}D, ^{5}G della configurazione **sd⁴.d** sono metastabili; infatti da essi non si può scendere a livello inferiore con emissione di radiazione.

In questo schema non compaiono i dettagli relativi alla molteplicità dei livelli. A titolo di esempio rappresentiamo nella fig. 168 le transizioni dei multipletti ^{7}S — ^{7}P e ^{7}P — ^{7}D. Il livello ^{7}S per cui $s = 3$ è naturalmente semplice e ha $j = 3$. A causa della nota condizione $(l - s) < j < (l + s)$ il livello ^{7}P non può avere che i numeri quantici interni 2, 3, 4 ed è triplo. Analogamente il livello ^{7}D ha solo i numeri quantici interni 1, 2, 3, 4, 5 ed è quintuplo.

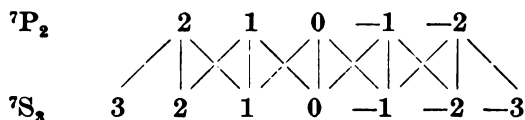
Le separazioni fra i livelli ^{7}P sono 81,4 e 112,5 cm^{-1}, cioè stanno fra loro prossimamente come 3 a 4. Analogamente le separazioni fra i livelli ^{7}D danno luogo alla proporzione

$$1,2 : 1,7 : 2,2 : 2,9 \sim 2 : 3 : 4 : 5$$

La condizione che è imposta dal legame di Russell-Saunders fra i vettori dell'elettrone aggiunto a Cr^+ per formare il cromo neutro $\frac{\Delta\nu'}{R} = A\ (j+1)$ è dunque soddisfatta.

Fig. 168 - Schema delle transizioni fra i livelli ^7S ^7P, e ^7D del cromo (Cr I).

Nella Tavola XII ai nn. 9 e 10 sono figurati gli effetti Zeeman delle radiazioni del CrI 4290 A e 4254 A corrispondenti alle combinazioni $^7S_3 - {}^7P_2$ e $^7S_3 - {}^7P_4$. Giustifichiamo i resultati di una delle due, ad esempio della $^7S_3 - {}^7P_2$. In campo magnetico debole per essa si hanno le transizioni dello schema

$^7P_2$		2	1	0	−1	−2	
$^7S_3$	3	2	1	0	−1	−2	−3

ed essendo per $^7S_3$, $g=2$, e per $^7P_2$, $g=\frac{7}{3}$ nel legame di Russell-Saunders, otterremo per $m_j'g' - m_jg$ i valori sotto elencati

	$0 \rightarrow 0$	0	0.00
∥	$\pm 1 \rightarrow \pm 1$	$\pm\frac{7}{3} \mp 2 = \pm\frac{1}{3}$	$= \pm 0.33$
∥	$\pm 2 \rightarrow \pm 2$	$\pm\frac{14}{3} \mp 4 = \pm\frac{2}{3}$	$= \pm 0.67$
⊥	$\pm 2 \rightarrow \pm 3$	$\pm\frac{14}{3} \mp 6 = \mp\frac{4}{3}$	$= \mp 1.33$
⊥	$\pm 1 \rightarrow \pm 2$	$\pm\frac{7}{3} \mp 4 = \mp\frac{5}{3}$	$= \mp 1.67$
⊥	$0 \rightarrow \pm 1$	$0 \mp 2 = \mp 2$	$= \mp 2.00$
⊥	$\pm 1 \rightarrow 0$	$\pm\frac{7}{3} \mp 0 = \pm\frac{7}{3}$	$= \pm 2.33$
⊥	$\pm 2 \rightarrow \pm 1$	$\pm\frac{14}{3} \mp 2 = \pm\frac{8}{3}$	$= \pm 2.67$

Si ha cioè un gruppo di cinque righe polarizzate (fig. 169) parallelamente alle linee di forza del campo magnetico a deviazione 0,00; ± 0,33 e ± 0,67, di cui la prima, per cui gli m_j sono più piccoli è la più intensa; e dieci componenti polarizzate ortogonalmente alla direzione delle linee di forza del campo magnetico a deviazioni ± 1,33, ± 1,67, ± 2, ± 2,33, ± 2.67, cioè come le prime separate l'una dall'altra di un intervallo che è un terzo del normale. Di esse la più intensa è quella a deviazione ± 1,33 per cui gli m_j sono i più elevati. Anche la regola qualitativa dell' intensità delle componenti dell'effetto Zeeman è dunque verificata (Cap. IX, § 14).

Fig. 169 - La scissione della riga $^7S_3 - ^7P_2$ (4290 A) del cromo.

In maniera analoga potremmo verificare la separazione della riga 4254 A in 21 componenti equidistanti l'una dall'altra, con intervallo eguale a un quarto del normale, di cui 7 polarizzate parallelamente al campo e le altre ortogonalmente (Tav. XII, n. 10).

10. – Conclusione.

Gli spettri di cui abbiamo dato l'analisi sono esempi tipici dell'accoppiamento di Russell-Saunders fra i vettori elettronici delle configurazioni inferiori ed eccitate dell'atomo. Tuttavia questo accoppiamento non è l'unico esistente. Il neon ad esempio in quasi tutte le sue configurazioni presenta accoppiamento del tipo (**JJ**) per cui le separazioni naturali fra i livelli e le scissioni in campo magnetico hanno valore diverso da quello che si calcola con le relazioni note. Meno approfondite sono le conoscenze relative a questo secondo accoppiamento limite, il quale del resto non si presenta puro negli spettri più complicati che ancora attendono l'analisi. Questa cioè incontra difficoltà simili a quelle che si trovano nello studio dell'effetto Zeeman intermedio fra

i due limiti definiti dal campo debole e dal campo forte (effetto Paschen Back).

La linea tracciata alla spettroscopia odierna, da quanto abbiamo detto fin qui, appare ad ogni modo ben definita.

Lo scopo che la spettroscopia si impone di raggiungere è la descrizione dei livelli atomici. La tecnica di cui essa si vale è molteplice e va dall'analisi dei raggi X a quella delle radiazioni infrarosse. Come conseguenza dell' interpretazione dei primi resultati spettroscopici ormai è possibile per ogni atomo prevedere la configurazione fondamentale e le eccitate. Questo fornisce un buon punto di partenza per lo studio di uno spettro sconosciuto. L'effetto Zeeman è sempre la chiave del problema da risolvere. Esso fornisce i valori delle separazioni g e quindi definisce la *natura* del legame fra gli elettroni ottici e il *carattere* dei livelli connessi alle radiazioni sottoposte alla prova.

Questo per quanto riguarda la figurazione concreta dei livelli esterni degli atomi.

Finchè l'atomo è neutro noi non possiamo a rigore dire nulla di preciso circa la distribuzione degli elettroni delle schiere interne complete sui livelli a diverso numero quantico interno, nè circa l'esistenza di questa separazione. Quando l'atomo è ionizzato una volta la separazione dei livelli della schiera incompleta è simile a quella che si riscontra presso gli atomi a un solo elettrone ottico. Rimane aperto il problema della separazione in sottolivelli delle schiere che hanno perduto più di un elettrone ottico, o dell'atomo che ha perduto due elettroni ottici in schiere diverse.

Sappiamo che da queste ionizzazioni multiple derivano gli spettri d'ordine superiore dei raggi X, che si presentano come radiazioni che accompagnano le righe dei diagrammi normali dei raggi X (Cap. IV, § 10).

L'analisi di queste strutture che fin qui è solo stata iniziata potrà fornire informazioni sia sulla natura dei legami esistenti fra i livelli a diverso numero quantico azimutale sia di una stessa schiera interna, sia fra i livelli di schiere diverse.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

F. PASCHEN, R. GÖTZE: *Seriengesetze der Linienspektren*, Berlin, 1922.

F. HUND: *Linienspektren und Period. System der Elemente*, Berlin, 1927.

W. GOTRIAN: *Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein zwei und drei Valenzelektronen*, Berlin, 1928.

W. GOTRIAN: *Gesetzmässigkeit in den Serienspektren.* « Handb. der Astrophysik », T. III, II, Berlin, 1930.

O. LAPORTE: *Theorie der Multiplettspektren.* « Handb. der Astrophysik », T. III, II. Berlin, 1930.

A. E. RUARK, H. C. UREY: *Atoms, Molecules and Quanta.* New York, 1930.

CAPITOLO XI.

IL CAMPO ELETTRICO E LE RIGHE SPETTRALI

a) L' effetto Stark - Lo Surdo.

1. – Introduzione. Disposizioni sperimentali per lo studio dell'effetto del campo elettrico sulle righe spettrali.

Dopo la scoperta dell'effetto Zeeman avvenuta nel 1896 si presentava spontaneamente la ricerca di un effetto analogo da ottenersi quando la sorgente di luce si trova in campo elettrico.

Ma W. Voigt, in base all'elettrodinamica classica e alle concezioni atomiche del tempo, intorno al 1900 stabiliva che dall'azione di un campo elettrico su una sorgente luminosa non si doveva attendere che un piccolo spostamento delle righe, non esistendo probabilità di scissione corrispondente a quella che si verifica nell'effetto Zeeman.

Questa previsione pessimistica, insieme alla difficoltà di realizzare una disposizione adatta a mantenere i portatori

di luce in campo elettrico intenso, ha forse scoraggiato la maggioranza dei ricercatori e fino al 1913 non si sono ottenuti resultati positivi.

Un gas eccitato è in generale parzialmente ionizzato e quindi conduttore. Se esso si trova fra due lastre metalliche a diverso potenziale, si stabilisce fra le lastre una corrente che ha come conseguenza l'abbassamento della tensione. Bisognava dunque trovare un artificio per cui i centri emettenti stessi non riducessero la tensione del campo in cui venivano introdotti.

J. Stark, guidato da un proprio ordine di idee circa la dinamica delle azioni elettriche sugli atomi, da molti anni andava cercando di eliminare le difficoltà sperimentali e nell'ottobre 1913 è stata diffusa la memoria nella quale egli annunciava il suo primo successo.

Nell'autunno dello stesso 1913 A. Lo Surdo, a una adunanza della Società Italiana di Fisica in Pisa, mostrava la prima fotografia delle righe della serie di Balmer dell'idrogeno scisse in campo elettrico (¹). Esse erano state ottenute durante l'estate dello stesso anno in uno studio della radiazione emessa dall'afflusso catodico di un tubo di scarica nello spazio oscuro di Hittorf-Crookes.

Si aveva quindi insieme la scoperta del nuovo fenomeno e due disposizioni sperimentali con pregi e caratteristiche diverse per il suo studio.

L'artificio con cui lo Stark ha ottenuto i suoi resultati è il seguente.

Un fascio di raggi del canale attraversa il catodo forato e penetra in una regione limitata da un elettrodo ausiliare. Fra di esso e il catodo è stabilita una differenza di potenziale notevole e che non può esser abbassata dall'arrivo sull'elettrodo ausiliare, che è positivo, di un fascio di particelle in prevalenza positive o neutre (fig. 170 *a*).

L'osservazione trasversale del campo viene eseguita attraverso a una finestra praticata nella parete del tubo di scarica coperta da vetro piano. Per l'osservazione longitudi-

---

(¹) Chi scrive era presente all'adunanza.

nale la disposizione è stata modificata come nella fig. 170 *b*). In questo caso il catodo ha un solo foro e si prolunga in una lastrina piana munita di aperture, perchè si possa guardare

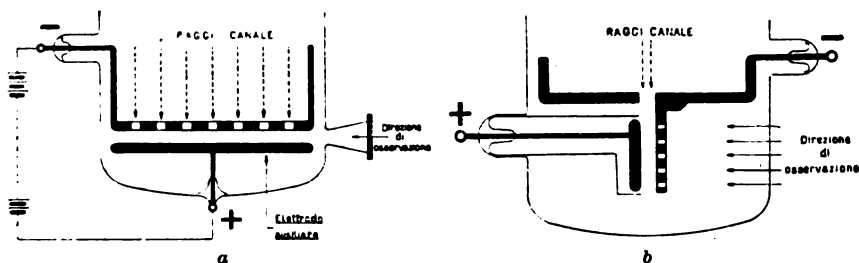



Fig. 170 - Forma della regione post-catodica del tubo usato da G. Stark per l'esame della scissione in campo elettrico delle righe dell'idrogeno.
***a*) Per l'osservaz. trasversale al campo. *b*) Per l'osservaz. longitudinale al campo.**

al di là di essa. Di fronte a questa è l'elettrodo ausiliare isolato e a potenziale positivo.

Il Lo Surdo invece usò un semplice tubo come quello della fig. 171 *a*). Un grosso serbatoio di gas a bassa pressione (dell' ordine del millimetro di mercurio) è terminato da un cannello capillare e a pareti spesse, in cui si trova il catodo di filo d'alluminio. In queste condizioni la caduta di tensione è limitata alla immediata regione precatodica, il resto del gas rimanendo a potenziale pressocchè costante (Cap. II, § 6, fig. 21). Col variare la pressione del gas e il diametro del capillare si varia la lunghezza dello spazio di Hittorf-Crookes, la rapidità della caduta di tensione precatodica e quindi l'intensità del campo elettrico. Le particelle dell'afflusso catodico, che sono in istato di eccitazione luminosa costituiscono in questo caso i portatori di luce.

Fig. 171 *a*) - Forma del tubo usato da A. Lo Surdo per l'esame dell'effetto del campo elettrico sulle righe dell'idrogeno in osservazione trasversale al campo.

La precedente disposizione è comoda solo per osservare l'effetto trasversale al campo. Per l'esame longitudinale il Lo Surdo stesso ha proposto l'uso di un tubo come

quello indicato nella fig. 171 *b*); in esso lo spazio di Hittorf-Crookes, che si forma nel canale stretto, è libero da ostacoli opachi e da pareti di vetro spesso, che possono nella proiezione sulla fenditura dello spettroscopio deformare l'immagine dello spazio precatodico.

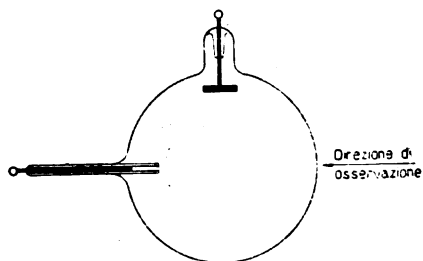



Fig. 171 *b*) - Forma del tubo usato da A. Lo Surdo per l'esame dell'effetto del campo elettrico sulle righe dell'idrogeno in osservazione longitudinale al campo.

È stato detto che la differenza fra le due scoperte, pressochè contemporanee e certo indipendenti, è simile a quella che esiste fra la scoperta dell'azione che il campo magnetico esercita sulle radiazioni fatta dallo Zeeman e quella dell'effetto Zeeman nelle macchie solari fatta da G. S. Hale. Per quanto si possa obbiettare che lo Zeeman ha scoperto il suo effetto, mentre lo Hale ha messo in evidenza i campi magnetici delle macchie solari, la cosa è sostenibile finchè si pensa che nel primo caso l'effetto è artificiale, mentre nel secondo esso è naturale. La presenza di un forte campo elettrico e dell'afflusso davanti al catodo erano note da lungo tempo ed è strano che prima del 1913 non sia mai capitato a nessuno di realizzare le condizioni adatte a rilevare l'azione del campo elettrico sulle radiazioni. Tanto più che specialmente presso l'idrogeno, quest'effetto è molto rilevante. Esso infatti non richiede, anche con campi d'intensità limitata, l'uso di apparecchi a potere dispersivo e risolvente elevati come l'effetto Zeeman.

Si è discusso sopra i pregi e i difetti delle due disposizioni, negando talvolta a quella del Lo Surdo una delle sue caratteristiche principali che è la grande luminosità. Non è utile insistere in questa discussione. Basti osservare che buona parte dei dati fin qui raccolti per le radiazioni di atomi complessi sono stati ottenuti col metodo del Lo Surdo. E questi dati non sono in numero trascurabile, perchè hanno permesso un orientamento soddisfacente circa il modo come si manifesta il fenomeno anche in casi non semplici.

I portatori di luce nel metodo dello Stark non sono essenzialmente diversi da quelli che vengono esaminati col metodo del Lo Surdo. Essi si trovano solo in momenti diversi della loro eccitazione. Nel tubo del Lo Surdo le particelle gassose sono sottoposte a un intenso bombardamento da parte degli elettroni che escono dal catodo. Presso i raggi del canale questo bombardamento non è più in atto e l'eccitazione dei portatori di luce in media è meno elevata che davanti al catodo. Alcune delle particelle si sono infatti neutralizzate ed altre diseccitate durante il loro cammino.

Gli spettri di scintilla dei gas e dei vapori possono quindi esser studiati meglio col metodo del Lo Surdo.

Il metallo catodico sotto l'azione della scarica elettrica si volatilizza; quindi il tubo del Lo Surdo può essere utilizzato per l'osservazione anche di righe dei metalli introdotti in esso come catodi.

La misura dell' intensità del campo si eseguisce bene con ambedue i metodi. Presso la disposizione dello Stark si deduce dalla relazione

$$F = \frac{V}{d} \text{ volt} \cdot \text{cm}^{-1},$$

fra la tensione applicata ai due elettrodi del campo V e la loro distanza d. Con la disposizione del Lo Surdo si calcola F dalla separazione delle righe dell'idrogeno introdotto nel tubo. Il comportamento delle righe di questo gas è già noto abbastanza bene per poter ottenere resultati di buona approssimazione.

Il metodo del Lo Surdo prevale senz'altro su quello dello Stark originale per l' inomogeneità con simmetria assiale del campo elettrico a cui vengono assoggettate le radiazioni. In esso la scissione delle righe è nulla all'estremo superiore dello spazio di Hittorf-Crookes ed è massima nella parte adiacente al catodo. Questo permette di riconoscere subito la vera struttura del multipletto di scissione di una data riga.

Se infatti nelle vicinanze di questa si manifestano, come avviene di frequente, radiazioni nuove, eccitate sotto l'azione

del campo elettrico, esse dalla parte del campo nullo non esistono e, a cominciare dal punto dove esistono, non si raccordano con la riga in istudio.

Col metodo del campo inomogeneo si può con una sola spettrografia ricavare il comportamento di una radiazione, sia per quanto riguarda il suo spostamento in funzione dell' intensità del campo, sia per quanto riguarda la sua intensità.

Anche l'azione del campo elettrico, come l'effetto Zeeman, è stata studiata in assorbimento, per quelle radiazioni per cui questo è possibile. La disposizione sperimentale è ovvia. Ladenburg e Gotrian hanno così esaminato le righe di risonanza dei metalli alcalini.

2. – L'effetto del campo elettrico sulle righe dell' idrogeno.

Le righe della serie di Balmer dell' idrogeno, con cui sono cominciate le ricerche di J. Stark e A. Lo Surdo, sono state anche in seguito oggetto di numerose e accurate indagini. I principali resultati a cui le ricerche più vecchie e le più recenti sono pervenute possono riassumersi in:

1º) effetto lineare del campo elettrico;

2º) effetto quadratico;

3º) determinazione di un limite di esistenza degli stati quantici dell' idrogeno.

Occupiamoci prima dell'effetto lineare. Per esso si ha:

1º) Ogni riga della serie di Balmer in campo elettrico si scinde in un certo numero di componenti simmetriche rispetto alla posizione originale della riga fuori del campo. Questo numero cresce col numero d'ordine della riga nella serie.

2º) in osservazione trasversale al campo alcune componenti appaiono polarizzate parallelamente al campo e altre ortogonalmente ad esso.

3º) in osservazione longitudinale le componenti con vibrazione parallela al campo non compaiono, mentre le altre non presentano polarizzazione di sorta.

4°) la separazione delle componenti di scissione cresce proporzionalmente all' intensità del campo; di qui la denominazione di effetto lineare data al complesso di fenomeni che si accompagnano a questa legge quantitativa.

5°) la separazione delle componenti dalla posizione originale della riga misurata in numeri d'onda è un multiplo intero di una distanza minima. Questa distanza minima cresce insieme col numero d'ordine della riga nella serie di Balmer.

6°) nelle esperienze l' intensità delle componenti simmetriche non è sempre assolutamente eguale.

Questi resultati sono schematizzati nella fig. 172 *b*) per l'effetto trasversale al campo; si vede che la riga H_α (6563 A) si scinde in 9 componenti di cui 6 con vibrazione parallela

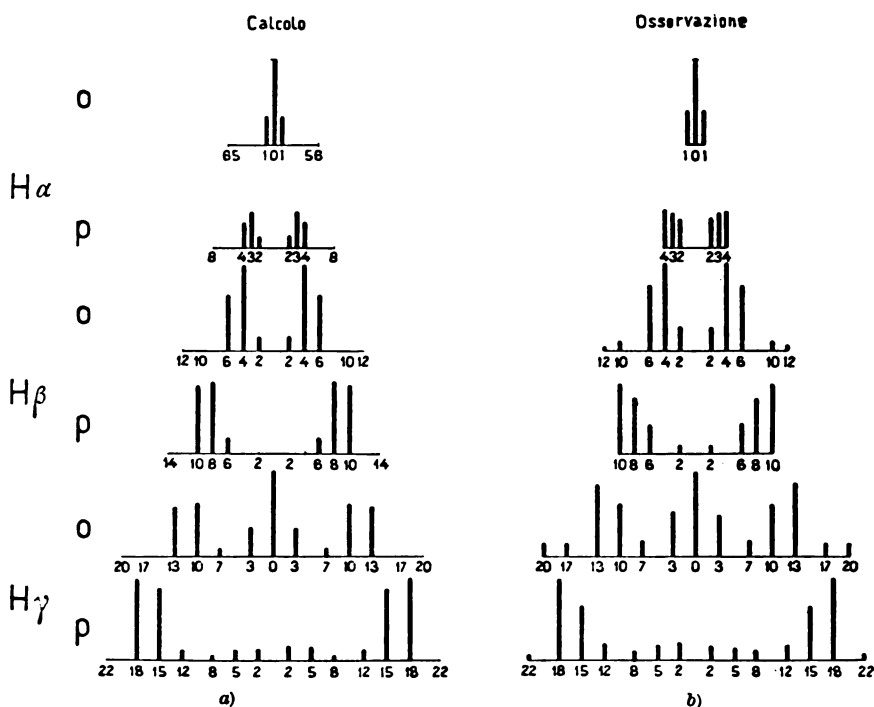



Fig. 172 - Schema della scissione in campo elettrico delle righe H_α H_β H_γ dell'idrogeno: *a*) secondo il calcolo di Schrödinger condotto in base alla meccanica ondulatoria, *b*) secondo l'osservazione dello Stark.

al campo e 3 con vibrazione ortogonale; la H_β (4861 A) si separa in 18 componenti, 8 parallele e 10 ortogonali, la H_γ (4341 A) in 27 componenti e così via.

Accanto allo schema dei resultati ottenuti da J. Stark, nella fig. 172 *a*) è lo schema teorico secondo la meccanica ondulatoria. Si vede che la corrispondenza fra teoria ed esperienza difetta solo nel valore dell' intensità di alcune componenti.

Da ricerche di vari autori resulta tuttavia che le intensità sperimentali spesso variabili non sono intrinseche del fenomeno, ma delle condizioni d'eccitazione dell'atomo emettente.

L'azione del campo elettrico sulle righe dell' idrogeno è dunque diversa da quella del campo magnetico. Le righe di una stessa serie non si comportano allo stesso modo come nell'effetto Zeeman. L'effetto Stark diviene sempre più sensibile man mano che la lunghezza d'onda delle radiazioni della serie diminuisce, mentre l'effetto Zeeman specifico $\Delta\nu$ rimane costante e quello relativo $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ decresce col crescere di ν. Inoltre le componenti dell'effetto longitudinale non sono polarizzate, il loro stato cioè non dipende dalla direzione del campo elettrico.

Questi resultati valgono entro una vasta regione d'intensità del campo.

H. Rausch von Traubenberg con una disposizione dello Stark modificata è riuscito a raggiungere campi dell'ordine di un milione di volt per cm. Con essa egli ha verificato che quando l'intensità del campo elettrico è molto elevata le componenti delle figure di scissione delle righe della serie del Balmer subiscono una deviazione proporzionale al quadrato dell' intensità del campo stesso [Tav. XIII *a*) n. 2 *a*) *b*) *c*)].

La fig. 173, in cui sull'asse delle ascisse è il quadrato dell' intensità del campo e su quello delle ordinate lo spostamento, riproduce il resultato ottenuto da Rausch von Traubenberg e Gebauer per una componente della H_γ. I punti rappresentano i valori sperimentali, la linea continua corri-

sponde a quelli teorici della deviazione calcolata secondo la meccanica ondulatoria.

Ma lo stesso Rausch von Traubenberg, in collaborazione con Gebauer e Lewin, ha di recente osservato con le righe dell' idrogeno un altro fenomeno assai interessante. Per un certo valore del campo elettrico dipendente dalla riga, le radiazioni dell' idrogeno a numero quantico più elevato cessano di esistere (limite di eccitazione).

Questo resultato è raffigurato nella Tav. XIII *a*) n. 1. Si vede che il limite d' esistenza delle radiazioni si abbassa man mano che si procede verso il violetto.

Fig. 173 - L'effetto quadratico del campo elettrico sulla componente ortogonale 0 della riga H_γ dell' idrogeno secondo le osservazioni di Rausch von Traubenberg e Gebauer. I valori misurati (·) sulla componente mediana stanno nel mezzo delle due componenti parziali 1, 2 in cui la componente mediana si deve separare, secondo la teoria, nell' effetto del 2° ordine.

Entro una stessa figura di scissione invece questo limite d'esistenza è più elevato dalla parte violetta che dalla parte rossa e decresce gradualmente fra questi due estremi.

Nelle condizioni d' esperienza la riga H_α ha esistenza illimitata. La H_β esiste ancora al di sopra di $1,4 \times 10^6$ volt / cm. I limiti delle altre radiazioni sono nella Tab. LXII nella quale compaiono separati i limiti delle componenti dalla parte del rosso e quelli dalla parte del violetto.

Tabella LXII.

H_γ		H_δ		H_ε		H_ζ		
viol.	rosso	viol.	rosso	viol.	rosso	viol.	rosso	
1	0.72	0.55	0 37	0 33	0 20	0.18	0.12	10^6 volt cm.

Campi elettrici intensi fanno dunque perdere la loro definizione ai livelli dell' idrogeno e tanto più facilmente quanto più elevato è il loro numero quantico totale [1].

3. – Cenni teorici.

Il nuovo effetto scoperto nel 1913 con l' idrogeno non era prevedibile in base alle concezioni classiche; ma assai presto (1916) i resultati raggiunti sono stati interpretati da Schwarzschild ed Epstein colla teoria atomica che aveva fondato il Bohr nello stesso 1913.

Riassumiamo qui brevemente il punto di partenza del ragionamento con cui si giustifica l'effetto del campo elettrico sui livelli atomici dell' idrogeno e degli atomi più complessi e aggiungiamo le formule finali a cui si perviene seguendo i metodi delle nuove meccaniche quantistica o ondulatoria.

Fig. 174 - L'orbita ellittica di un elettrone può considerarsi come un dipolo che in campo elettrico compie una precessione ellittica intorno alla direzione delle linee di forza del campo.

Quando un elettrone ruota intorno al nucleo su un'orbita circolare, il centro di gravità durante un periodo della carica elettrica negativa in movimento coincide col nucleo. Ad ogni posizione dell' elettrone corrisponde infatti la posizione simmetrica che esso occupa a metà della sua rivoluzione.

È evidente che invece, se l'elettrone percorre un' orbita ellittica, il centro di gravità della distribuzione elettrica intorno al nucleo non coincide più col nucleo.

[1] C. Lanczos ha giustificato teoricamente il fenomeno mediante la meccanica ondulatoria (Naturw., 18, p. 329, 1930).

Allora l'atomo può esser considerato come un *dipolo*, di cui uno dei poli è il nucleo e l'altro è il centro di gravità delle cariche elettriche, positiva e negativa, durante un periodo.

Se si porta questo dipolo di momento μ in un campo elettrico uniforme di intensità F, le cui linee di forza formano un angolo θ col dipolo, esso acquista l'energia

$$E_f = -\mu F \cos\theta . \tag{1}$$

Il dipolo compie così una precessione ellittica intorno alla direzione delle linee di forza del campo, la cui energia si somma all'energia naturale del livello atomico occupato dall'elettrone.

Fig. 175 - La separazione dei livelli dell'idrogeno in campo elettrico.

La valutazione di E_f, sia con l'uso delle vecchie quantistiche sia con quello della meccanica quantica nuova, conduce alla relazione

$$E_f = -\frac{3h^2}{8\pi^2 m_0 e Z} n (n_2 - n_1) F, \tag{2}$$

ove i simboli h, e, m_0, Z hanno il solito significato; n è il numero quantico totale e n_1, n_2 sono due nuovi numeri quantici, che possono prendere i valori

$$0 \leq n_1 \leq n-1 \quad , \quad 0 \leq n_2 \leq n-1 .$$

L'orbita $n = 1$ non si scinde quindi in campo elettrico, mentre le $n = 2$, $n = 3$ subiscono le separazioni date nella fig. 175.

La radiazione emessa corrisponde quindi al numero di onde (F è espresso in volt per cm).

$$\Delta\nu' = 6{,}47 \times 10^{-5} \frac{F}{Z} [n' (n'_2 - n'_1) - n (n_2 - n_1)] , \tag{3}$$

ove sono possibili solo levariazioni di n_2 ed n_1 per cui il numero

$$n_3 = n - 1 - n_2 - n_1$$

o rimane inalterato o varia di ± 1. Per $\Delta n_3 = 0$ la riga emessa è polarizzata linearmente nella direzione parallela alle linee di forza del campo elettrico, per $\Delta n_3 = \pm 1$ si ha luce polarizzata circolarmente, e rispettivamente destrogira o levogira.

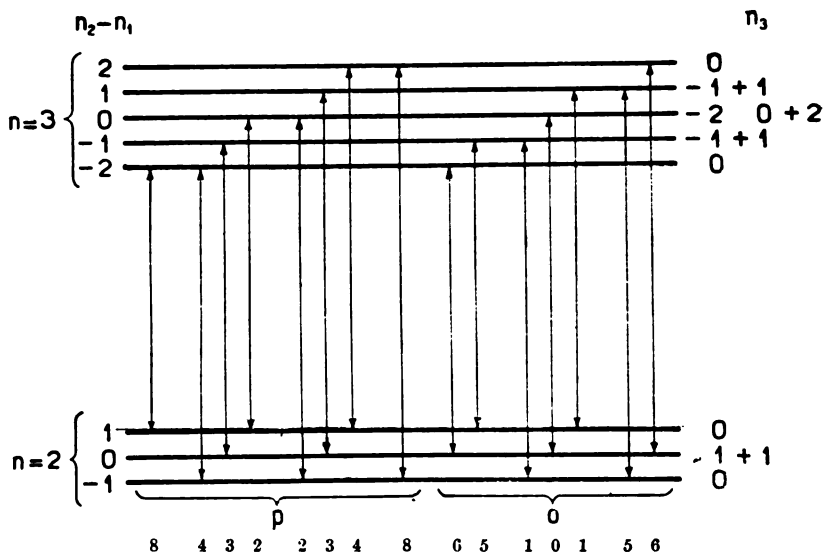



Fig. 176 - Le transizioni fra i livelli n=2 e n=3 separati in campo elettrico (riga H_α). I numeri si riferiscono alla numerazione delle componenti della fig. 172.

Per la riga H_α si hanno le transizioni rappresentate nella fig. 176. Le radiazioni più deboli non sono mai state osservate.

Dalla relazione (3) si vede che $\Delta \nu'$ è tanto più grande quanto più n è elevato e che, data la crescente larghezza dell' intervallo in cui sono compresi n_1 ed n_2, la complessità della separazione in componenti polarizzate aumenta con n. $\Delta \nu'$ invece decresce col crescere di Z. Con He^+ e Li^{+2} si debbono quindi ottenere effetti analoghi a quelli dell' idrogeno, ma meno cospicui.

Se il campo elettrico esterno diviene molto grande, anche con l' idrogeno si rende sensibile la sua azione di polarizzazione dell'atomo. Allora il centro di gravità delle cariche elettriche viene spostato rispetto al nucleo di un certo segmento. Tutto ha luogo cioè come se al dipolo atomico si sovrapponesse un altro dipolo il cui momento è $P = \alpha F$;

ove $P = \alpha$, se $F = 1$; cioè α è il coefficiente di polarizzazione dell'atomo, ossia il suo momento elettrico nel campo d' intensità unitaria.

L'energia che acquista l'atomo in campo elettrico in tali condizioni è

$$E_f = -\int_0^F P\,dF = -\alpha\int_0^F F\,dF = -\frac{\alpha}{2}F^2. \qquad (4)$$

L'effetto quadratico per l' idrogeno è rappresentato dalla relazione

$$E_f = -\frac{h^6}{2^{10}\pi^6 m_0^3 e^6 Z^4} n^4 [17\,n^2 - 3\,(n_1 - n_2)^2 - 9\,n_3^2 + 19] F^2. \quad (5)$$

Da cui si calcola per lo spostamento $\Delta\nu'$ in cm^{-1}, se F è dato in volt per cm.,

$$\Delta\nu' = 5{,}3 \times 10^{-16}\,\frac{F^2}{Z^4}\,(n'^4 B' - n^4 B)\,, \qquad (6)$$

ove B e B' sono i termini fra parentesi quadra della (5) pei due livelli connessi con la radiazione.

Per atomi più complessi di quelli della sequenza dell' idrogeno bisogna tener conto dell'azione perturbante che gli elettroni del residuo atomico esercitano sul moto dell'elettrone ottico. Questa perturbazione si traduce in un'azione da campo elettrico (*centrale*) e produce quindi una precessione dell'orbita elettronica intorno al nucleo (*precessione del perielio*).

Finchè la velocità di questa precessione è trascurabile rispetto a quella a cui il campo esterno assoggetta il dipolo atomico, l'effetto lineare del campo elettrico esiste sempre. La quantizzazione del moto orbitale nel campo elettrico è tuttavia diversa da quella che si ha nel caso dell' idrogeno. Si intuisce che col dipolo atomico, intorno alle linee di forza del campo elettrico, precede anche il vettore **L**. I numeri quantici elettrici dipenderanno quindi da l.

Quando la precessione determinata dal campo esterno ha velocità trascurabile rispetto a quella del campo interno all'atomo, allora l'effetto lineare manca e si verifica solo il qua-

dratico. Esso manca pure se le orbite sono circolari o penetranti. Anche in quest'ultimo caso infatti il dipolo atomico durante un periodo della precessione del perielio assume posizioni tali per cui il suo momento in media è nullo, come presso l'orbita circolare.

Colla meccanica quantica A. Unsöld ha calcolato la separazione dei livelli per atomi non simili all' idrogeno e ha trovato la relazione

$$\Delta\nu' = -\frac{9\,e^6}{16\,h^4\,c^4\,R^2}\,n^2 \left[\frac{\dfrac{(n^2-l^2)\,(l^2-m^2)}{4\,l^2-1}}{\nu'_{l-1}-\nu'_l} - \frac{\dfrac{[n^2-(l+1)^2]\,[(l+1)^2-m^2]}{4\,(l+1)^2-1}}{\nu'_l-\nu'_{l+1}} \right] F^2 \qquad (7)$$

in cui $\nu'_{l-1}-\nu'_l$ e $\nu'_l-\nu'_{l+1}$ sono le distanze fra livelli successivi a diverso numero quantico azimutale, ed m è il numero quantico di campo. Il coefficiente della relazione precedente è $4{,}13 \times 10^{-3}$, se F viene espresso in kv. cm^{-1}.

Dalla (7), come dalla (5) dell' idrogeno, si vede che l'effetto quadratico cresce rapidamente col numero quantico totale. Esso è più forte quindi presso i termini più elevati di una serie.

Quando le differenze $\nu'_{l-1}-\nu'_l$, $\nu'_l-\nu'_{l+1}$ sono molto piccole (livelli simili a quelli dell' idrogeno) l'effetto quadratico è relativamente elevato. Esso decresce col crescere di queste differenze e si annulla per $\nu'_{l-1}-\nu'_l$, $\nu'_l-\nu'_{l+1}$ molto grandi, cioè per orbite non idrogenoidi.

La separazione fra livelli successivi a diverso l in pratica dà la misura relativa dell'effetto quadratico.

Se confrontiamo la relazione (4) dell'energia in campo elettrico debole con le (5) dell' idrogeno e con quelle di atomi più complessi, vediamo che i coefficienti di F^2 danno il valore del coefficiente di polarizzazione atomica, α.

Ricordiamo d'aver indicata questa polarizzazione come la causa delle piccole deviazioni del numero quantico totale effettivo da quello vero, che si riscontra anche presso le orbite non penetranti. (Cap. VI, § 9).

Passiamo ora ad esaminare quali fenomeni, oltre quelli indicati in questo paragrafo, si presentino quando un atomo non simile all' idrogeno è introdotto in campo elettrico e come le generalità teoriche qui esposte siano verificate dall'esperienza.

4. – Il caso dell'elio. Le righe proibite.

Come le righe dell' idrogeno si comportano quelle dell'elio ionizzato; le separazioni prodotte dai campi elettrici in uso essendo però dell'ordine della struttura fine delle righe dell'elio, l'accordo fra intensità teoriche e sperimentali non è qui molto stretto. Sono state studiate finora le righe 4686, 3203, 2733 A della serie del Fowler.

Resultati nuovi ha dato invece lo studio delle righe dell'elio neutro eseguito da R. Brunetti nel 1915 col metodo del Lo Surdo. Accanto alla figura di scissione di ognuno dei membri della serie di singoletti $2^1P_1 - n^1D_2$ (Cap. X, § 3, fig. 155) si presentava un elemento separato che per l' indebolire del campo elettrico scompariva senza riattaccarsi mai alla riga vicina. La fig. 177 dà lo schema delle scissioni ottenute per le righe 4922 e 4388 A (secondo e terzo termine della serie). Il nuovo elemento, posto dalla parte delle lunghezze d'onda minori, col crescere del campo lungo lo spazio oscuro precatodico si sposta verso il violetto. Anche accanto alla riga 5048 A della serie $2^1P_1 - n^1S_0$ si presenta un fenomeno analogo. È stato riconosciuto subito che queste righe dovevano essere considerate « con criteri diversi » da quelli con cui si considerano le componenti di scissione di una radiazione in campo elettrico, per quanto la loro distanza dalla radiazione principale sia dell' ordine delle normali separazioni osservate presso l'idrogeno (11, 5 e 6 A nei tre casi citati).

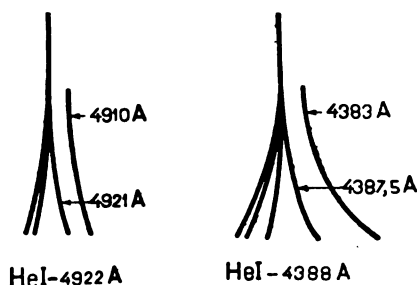



Fig. 177 - Schema della scissione osservata presso le righe dell'elio 4922 e 4388 A con la prima disposizione del Lo Surdo.

Nello stesso anno G. Koch osservò accanto alle righe della serie $2^3P - n^3D$, 4472 e 4026 A, due radiazioni dalla parte delle lunghezze d'onda maggiori alla distanza di 46 e 19 A rispettivamente. Esse al diminuire dell' intensità del campo elettrico subivano spostamenti molto piccoli e sparivano per campo nullo. Per analogia con la classificazione di una riga fuori serie dell'elio [3809 A, $(2^3S - 3^3D)$] eseguita dal Ritz, Koch ha riconosciuto che le righe osservate 4518 e 4045 A corrispondono alle transizioni fra i livelli $2^3P - n^3P$ $(n = 3, 4)$ dell'elio, per cui è $\Delta l = 0$.

Analogamente si riconosce che i nuovi elementi messi in evidenza da R. Brunetti corrispondono alle transizioni $2^1P_1 - n^1P_1$ (4911, 4383, 4141 A) a distanza di 11, 5 e 3 A dalle 4922, 4388, 4144 per cui è $\Delta l = 0$ e alla $2^1S - 3^1D$ a 5042 A, presso la 5048 A, per cui $\Delta l = 2$.

Oggi si può dire che nei multipletti esaminati allora esistevano anche le 4921 e 4387,5 A delle transizioni $2^1P - n^1F$.

Il campo elettrico può dunque dar luogo a un effetto diverso da quelli elencati per l' idrogeno. *Esso può cambiare le probabilità di transizione corrispondente a radiazione fra i livelli e quindi dar luogo a transizioni che in condizioni normali sono proibite.* In campo elettrico, oltre le transizioni per cui $\Delta l = \pm 1$, si verificano cioè anche quelle per cui $\Delta l = 0$, ± 2, ± 3, ecc.

G. Stark ha trovato righe proibite anche presso il LiI e successivamente lo studio delle righe proibite che costituiscono buona parte dello spettro in campo elettrico degli elementi diversi dall' idrogeno è stato esteso da Nyquist, Takamine, Foster.

TABELLA LXIII.

$1\,^1P_1 - 4\,^1F_3$	4920.7	$2\,^3P - 4\,^3F$	4469.91
$-\,5\,^1F_3$	4387.5	$-\,5\ F$	4025.65
$-\,6\,^1F_3$	4143.3		

La fig. 178 e la Tabella LXIII danno l' elenco delle righe proibite dell'elio. Poichè i livelli superiori a diverso numero quantico azimutale sono molto vicini, le righe proi-

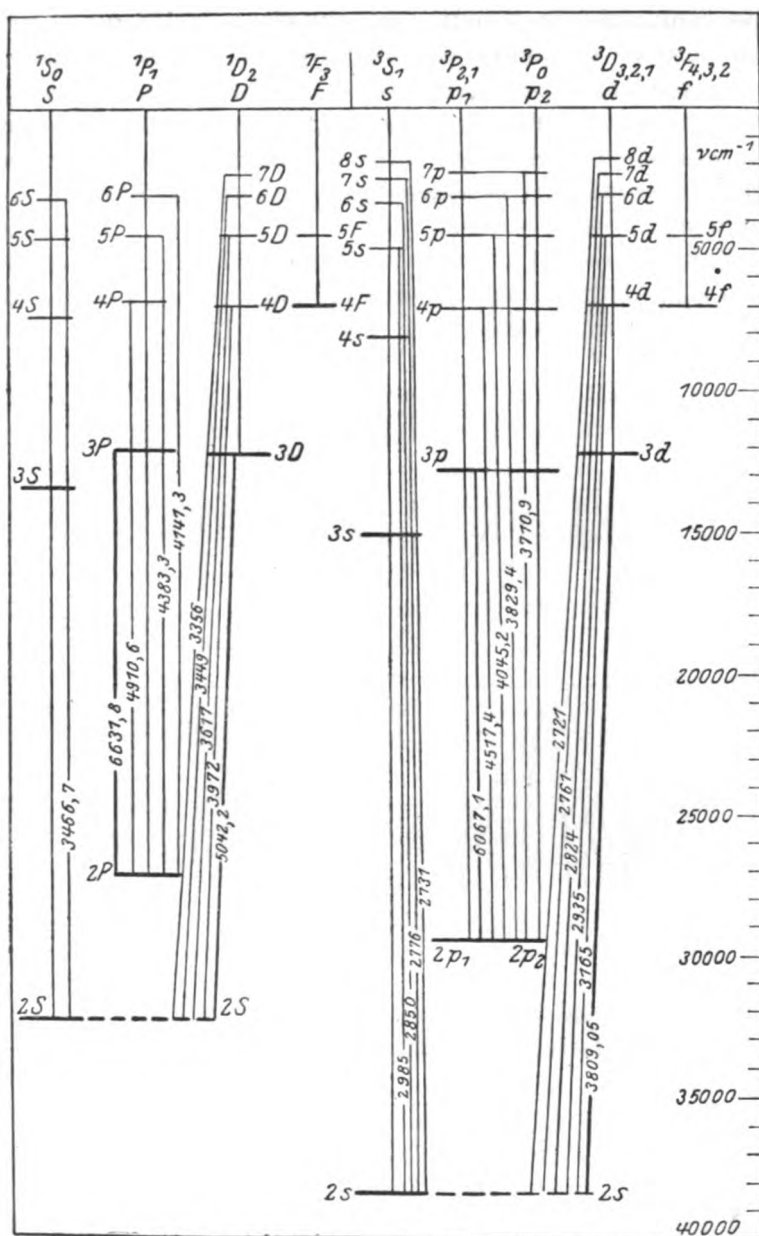



Fig. 178 - Schema delle transizioni proibite fra i livelli dell'elio (HeI) (Gotrian, Graphische Darstellung, Bd II, p. 86).

bite compaiono mescolate con le righe di scissione di una riga normale e i multipletti che si presentano costituiscono una separazione apparente della riga di cui si tratta nel campo elettrico. È importante quindi prima di procedere allo studio dell'azione del campo elettrico sopra le radiazioni di atomi più complessi dell' idrogeno riconoscere ed eliminare le righe proibite.

Nella figura n. 1 della Tav. XIII *b*) è riprodotto l'aspetto della riga 4144 A e nello schema 179 è il riconoscimento completo dei gruppi 4144 A ($2^1P - 6^1D$) e 3705 A ($2^3P - 7^3D$)

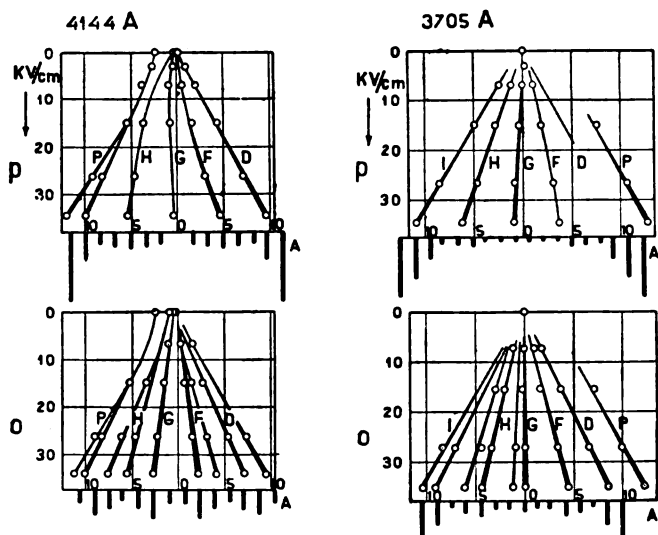



Fig. 179 - Schema della scissione delle righe 4144 A ($2^1P - 6^1X$) e 3705 A ($2^3P - 7^3X$) dell'elio secondo il Foster.

dell'elio fatto dal Foster. Si vede che nel multipletto corrispondente a dette righe compaiono tutte le transizioni

$$2^1P - 6^1X \qquad 2^3P - 7^3X,$$

per cui è X = P, F, G, H, I, cioè per cui $\Delta l = 0, 2, 3, 4, 5$.

L' intensità delle righe proibite non cresce in maniera semplice col crescere dell' intensità del campo elettrico. Talvolta il suo aumento è lineare, ma spesso dipende da una potenza superiore dell' intensità del campo elettrico. Qual-

che volta si notano pure intermittenze di esistenza delle righe proibite al crescere del campo elettrico.

Possiamo aggiungere qui che anche le righe normali spesso diminuiscono d'intensità col crescere del campo elettrico, presentando un fenomeno meno appariscente, ma simile a quello che Rausch von Traubenberg ha notato presso l' idrogeno.

5. – Scissione in componenti polarizzate in campo elettrico debole. L'effetto quadratico.

Dall'esame delle figure di scissione delle righe dell'elio eseguite dal Foster (fig. 179) si vede che le radiazioni corrispondenti alle transizioni $2^1P_1 - n^1D_2$ si separano in tre componenti di cui una parallela e due ortogonali al campo; esse si spostano tutte e tre dalla parte delle lunghezze d'onda brevi. Quelle della transizione $2^1P - n^1H$ si scindono allo stesso modo, ma si spostano dalla parte opposta. Come già era apparso dalle prime osservazioni sull'elio la *separazione delle radiazioni appartenenti ad atomi più complessi dell'idrogeno ha pure luogo per componenti polarizzate, ma è asimmetrica e nel complesso si traduce in uno spostamento laterale verso il rosso o verso il violetto della radiazione stessa.*

Come nel caso del campo magnetico dobbiamo anche qui distinguere l'azione del campo in *debole* e *forte*. La prima si ha naturalmente quando la separazione in componenti prodotta dal campo elettrico è trascurabile rispetto a quella naturale dei livelli (differenze $\nu'_{l-1} - \nu'_l$, $\nu'_l - \nu'_{l+1}$).

Bohr e Kramers hanno dimostrato che con processo adiabatico si può far passare un sistema dal campo magnetico a quello elettrico. Segue di qui che in campo elettrico ogni livello si scinde in sottolivelli che sono contraddistinti dagli stessi numeri quantici che in campo magnetico. Quindi nel campo elettrico ad azione debole, il livello a numero quantico interno j si separa in $2j + 1$ livelli, i cui numeri di campo sono gli m_j, ossia i valori compresi fra j e $-j$. All'atto dell' emissione hanno luogo ancora le stesse transizioni che in campo magnetico, cioè tutte quelle per cui $\Delta m_j = 0$,

oppure ± 1. Le prime danno luogo a componenti polarizzate parallelamente alla direzione delle linee di forza del campo, le altre a componenti polarizzate circolarmente.

Esiste però qui una differenza importante rispetto a quanto avviene in campo magnetico. L'energia di un sottolivello in campo elettrico è funzione non di m_j, ma del suo quadrato m_j^2. Un cambiamento di segno di m_j non produce quindi variazione dell'energia del livello. I $2j+1$ livelli del campo magnetico si riducono nel campo elettrico a $j+\frac{1}{2}$ livelli distinti, se j è frazionario, e a $j+1$, se j è intero.

Segue di qui che, se il livello m_j+1 coincide col livello $-(m_j+1)$, le transizioni $m_j \rightarrow m_j+1$ e $m_j \rightarrow -(m_j+1)$ hanno luogo fra livelli identici. Quindi le componenti destrogire ($\Delta m_j = +1$) coincidono con le levogire ($\Delta m_j = -1$). Nell'osservazione trasversale al campo le componenti circolari appaiono ancora polarizzate nella direzione ortogonale a quella delle linee di forza del campo; nell'osservazione longitudinale invece non appare polarizzazione di sorta.

La teoria indica pure che le transizioni $0 \rightarrow 0$ di m_j sono proibite quando la differenza fra gli $(j-l)$ dei due livelli connessi con la radiazione è un numero dispari.

Anche le intensità relative delle righe componenti di un multipletto di scissione si deducono, tenendo conto dei fatti enunciati, dalle relazioni scritte per l'effetto Zeeman anomalo (Cap. IX, § 14).

La Tabella LXIV riunisce i resultati ottenuti per alcune delle radiazioni studiate fin qui, sia normali che proibite.

Si vede ad esempio che le righe di risonanza del sodio presentano in campo elettrico un numero di componenti minore che in campo magnetico.

La 5896 A ($2^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$) infatti dà luogo a una sola coppia di radiazioni, una ortogonale e una parallela al campo, anzichè a due coppie. Esse corrispondono ai passaggi $\pm\frac{1}{2} \rightarrow \pm\frac{1}{2}$ per cui $\Delta m_j = 0$, e $\pm\frac{1}{2} \rightarrow \mp\frac{1}{2}$ per cui $\Delta m_j = \pm 1$. Poichè l'energia dei livelli col numero quantico

TABELLA LXIV – *Tipi di effetto Stark-Lo Surdo in campo debole.*

Radiazione			Polarizz.		Schema dei passaggi
			p	o	
He	3650 3467	$2^1S_0 - 5^1S_0$ $2^1S_0 - 6^1S_0$	1	0	$^1S_0$ $j=0$ $m_j=0$ $^1S_0$ $j=0$ $m_j=0$ p
	4438 3956	$2^1P_1 - 5^1S_0$ $2^1S_0 - 4^1P_1$	1	1	$^1P_1$ $j=1$ $m_j=\pm 1$, $m_j=0$ $^1S_0$ $j=0$ $m_j=0$ p o
	4911 4383 4143	$2^1P_1 - 4^1P_1$ $2^1P_1 - 5^1P_1$ $2^1P_1 - 6^1P_1$	2	2	$^1P_1$ $j=1$ $m_j \pm 1$, $m_j=0$ $^1P_1$ $j=1$ $m_j=\pm 1$, $m_j=0$ p p o o
	4922	$2^1P_1 - 4^1D_2$	2	3	$^1D_2$ $j=2$ $m_j=\pm 2$, $m_j=\pm$, $m_j=0$ $^1P_1$ $j=1$ $m_j=\pm 1$, $m_j=0$ p p o o o
Na K Ag	5896 4047 4476 3841	$1^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$ $1^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ $2^2P_{1/2} - 4^2S_{1/2}$ $2^2P_{1/2} - 5^2S_{1/2}$	1	1	$^2P_{1/2}$ $j={}^1/_2$ $m_j=\pm{}^1/_2$ $^2S_{1/2}$ $j={}^1/_2$ $m_j=\pm{}^1/_2$ p o
Na K	5890 4044 3446	$1^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$ $1^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ $1^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$	1	2	$^2P_{3/2}$ $j={}^3/_2$ $m_j \pm{}^3/_2$, $m_j=\pm{}^1/_2$ $^2S_{1/2}$ $j={}^1/_2$ $m_j=\pm{}^1/_2$ p o o
Ag	4079 3691 3512	$2^2P_{1/2} - 4^2P_{1/2}$ $2^2P_{1/2} - 5^2P_{1/2}$ $2^2P_{1/2} - 6^2P_{1/2}$	1	1	$^2P_{1/2}$ $j={}^1/_2$ $m_j=\pm{}^1/_2$ $^2P_{1/2}$ $j={}^1/_2$ $m_j=\pm{}^1/_2$ p o
Hg	—	$2^3P_0 - n^3P_0$	1	0	$^3P_0$ $j=0$ $m_j=0$ $^3P_0$ $j=0$ $m_j=0$ p
	—	$2^3P_1 - n^3P_0$	0	1	$^3P_1$ $j=1$ $m_j=\pm 1$, $m_j=0$ $^3P_0$ $j=0$ $m_j=0$ o

di segno opposto sono eguali $[E(m_j) = E(-m_j)]$, le due radiazioni hanno eguale frequenza.

La 5890 A $(2^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2})$, invece che a 6 componenti, come in campo magnetico, dà luogo a 3 sole componenti di cui due a eguale frequenza e di diversa polarizzazione. Esse corrispondono ai passaggi

$$\pm\frac{1}{2} \to \pm\frac{1}{2}\ ,\quad \text{per cui } \Delta m_j = 0$$

$$\left.\begin{array}{l} \pm\frac{1}{2} \to \mp\frac{1}{2} \\ \pm\frac{1}{2} \to \pm\frac{3}{2} \end{array}\right\}\ ,\quad \text{per cui } \Delta m_j = \pm 1.$$

Le righe proibite si comportano in campo debole come le normali e questo si può ormai verificare presso altri elementi oltre l'elio.

Presso le transizioni proibite $^3P_1 - {}^3P_0$, manca il passaggio $0 \to 0$, perchè la differenza $\Delta(j - l) = (0 - 1) - (1 - 1) = -1$ è dispari. Invece nelle serie $2^3P_0 - n^3P_0$, $2^1P_1 - n^1P_1$, $2^1S_0 - n^1S_0$ e nelle transizioni $^1S_0 - {}^1P_1$ o $^1P_1 - {}^1S_0$ questi passaggi non mancano, perchè $\Delta(j - l) = 0$.

Se si escludono dunque le radiazioni proibite, le figure di scissione sono presso gli atomi più complessi meno appariscenti a parità di campo che presso l' idrogeno.

In generale il valore dello spostamento a parità di campo elettrico cresce col numero d'ordine della riga nella serie ed è lo stesso (salvo poche eccezioni) nel segno e nel tipo per le righe di una stessa serie.

6. – Il campo elettrico forte.

Quando la separazione naturale dei livelli è trascurabile di fronte a quella che è capace di produrre il campo elettrico, questo si definisce come *forte*.

Allora, sempre secondo il ragionamento di Bohr e Kramers già citato, i numeri quantici di campo m_l sono tutti i valori compresi fra l e $-l$. In prima approssimazione nell'espressione

dell'energia del livello non compare il numero quantico della rotazione elettronica, che ha invece un'importanza di prim'ordine nella valutazione dell'energia in campo magnetico.

Anche qui l'energia dipende dal quadrato di m_l, perciò per inversione del segno di m_l il suo valore non cambia. Si hanno quindi $2l+1$ valori diversi di m_l, ma solo $l+1$ valori diversi dell'energia addizionale in campo elettrico. La legge di selezione dei numeri di campo elettrico è la stessa che in campo magnetico, m_l può cioè variare di 0 oppure ± 1 unità. Per $\Delta m_l = 0$ si hanno componenti polarizzate linearmente, per $\Delta m_l = \pm 1$ si hanno componenti polarizzate circolarmente (rotazione destrogira sovrapposta alla levogira). In questo caso gli spostamenti delle radiazioni sono direttamente proporzionali alla prima potenza dell'intensità del campo elettrico, l'effetto è cioè lineare.

Le righe dell'elio e del litio connesse a livelli tripli sono sempre esaminate in campo elettrico forte.

Per la transizione $2^3S_1 - n^3S_1$ dell'elio si ha secondo lo schema 180 solo una componente perpendicolare al campo invece delle 4, che si dovrebbero ottenere in campo debole.

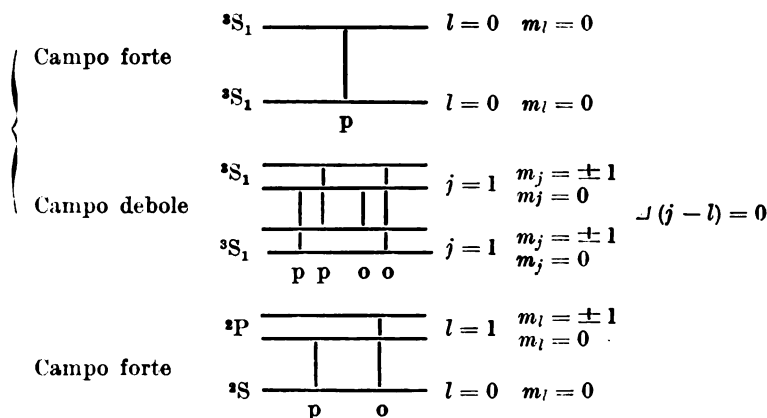



Fig. 180 - Schema delle transizioni in campo elettrico forte e debole fra 2^3S_1 e n^3S_1 e quelle in campo forte fra ^2S e ^2P.

Le righe $2^2P - n^2S$ del litio danno una componente parallela e una ortogonale, mentre in campo debole si debbono ottenere una parallela e due ortogonali (Tab. LXIV).

Nella maggioranza dei casi tuttavia l'esperienza trova un numero di righe inferiore a quello che prevede la teoria. Questo si verifica presso le transizioni $2^3P - n^3P$ dell'elio, le $2^2P - n^2P$, $2^2P - n^2F$, ecc. del litio e presso molte righe del neon. Non è ancora accertato se questo dipenda da difetto della teoria o da mancata risoluzione delle radiazioni sottoposte all'azione del campo elettrico.

In una serie di righe la separazione naturale dei livelli decresce, mentre cresce il numero quantico totale. Se l'azione di un certo campo elettrico è debole sul livello basso, essa lo diviene sempre meno sul livello più elevato, man mano che aumenta il numero d'ordine della riga nella serie.

Segue di qui che componenti omologhe di righe a diverso numero quantico totale non conservano i rapporti d'intensità e anche i loro spostamenti non si corrispondono.

Lungo una serie la dissimmetria della scomposizione va decrescendo, perchè dall'effetto Stark proprio delle radiazioni di atomi superiori ci si avvicina al tipo di separazioni simmetriche caratteristico dell'idrogeno.

7. – L'azione contemporanea di un campo elettrico e di uno magnetico sulle radiazioni.

L'azione di un campo magnetico sopra una radiazione emessa in campo elettrico è stata studiata per la prima volta da A. Garbasso nel 1915. L'osservazione è stata fatta sulla riga H_α dell'idrogeno e fino alle recenti osservazioni di W. Steubing (1931) era l'unica che esistesse per questo gas. I due campi erano disposti in modo che le linee di forza fossero parallele.

Col solo campo elettrico, nel tubo del Lo Surdo usato per l'esperienza, si vedeva la riga H_α scissa in tre componenti: una non spostata, corrispondente alle tre componenti parallele non risolte, e due spostate simmetricamente, che comprendevano le sei componenti a egual polarizzazione della figura completa di scissione.

A campo magnetico eccitato la componente parallela ai campi non subiva nessuna alterazione, invece le due com-

ponenti ortogonali venivano separate in due elementi ortogonali corrispondenti all'effetto Zeeman normale.

Il campo magnetico (tipo forte per l' idrogeno) separa dunque le due componenti polarizzate circolarmente e di segno opposto, che nel solo campo elettrico sono sovrapposte.

Il resultato è prevedibile anche da un punto di vista puramente classico. Un oscillatore lineare parallelo al campo magnetico (componente parallela al campo elettrico) non subisce alterazione alcuna.

Un oscillatore ortogonale (componenti ortogonali al campo elettrico), siccome è costituito di due rotatori uno destro e l'altro levogiro, deve decomporsi in due componenti simmetriche a diversa frequenza; sotto l'azione di un campo magnetico ortogonale al loro piano di rotazione infatti uno dei rotatori è accelerato e l'altro ritardato di una frequenza corrispondente a quella della precessione del Larmor. Le teorie quantistiche non modificano questo resultato.

J. S. Foster nel 1929 ha eseguito una ricerca analoga per le righe dell' elio 4388 e 4471 A (gruppi $2^1P - 5^1X$ e $2^3P - 4^3X$). Anche in questo caso le componenti parallele rimangono inalterate, mentre le ortogonali si sdoppiano secondo l' effetto Zeeman normale (Tav. XIII *b*), n. 2).

A campi elettrico e magnetico incrociati hanno lavorato Foster sulle righe 4388 A ($2^1P - 5^1X$) e 4026 A ($2^3P - 5^3X$) dell'elio e Foster e Mac Rae sulle 4388 e 4922 A ($2^1P - 4^1X$) dello stesso elemento. Essi hanno ottenuto nuove componenti dalla parte rossa dei gruppi nominati e la scissione magnetica di alcune di esse (Tav. XIII *b*), nn. 3 e 4) (1).

(1) I resultati ottenuti con i gruppi di righe 4922 e 4388 A e riprodotti nella Tav. XIII *b*) sono stati comunicati privatamente dagli autori.

b) Fenomeni che dipendono dall'azione del campo elettrico sulle radiazioni.

8. – Effetto ai poli, azione della pressione.

L'eccitazione luminosa delle radiazioni difficilmente avviene senza che sopra i portatori di luce dominino campi elettrici. Per questo, mentre l'effetto Zeeman è la chiave delle strutture spettrali dell'atomo libero, l'effetto Stark - Lo Surdo vale a interpretare molti dei fenomeni, che accompagnano correntemente l'emissione e l'assorbimento delle radiazioni.

I campi elettrici a cui sono assoggettati gli atomi emettenti o assorbenti possono essere esterni al sistema luminoso ed inerenti al dispositivo di eccitazione, oppure possono essere nel sistema luminoso stesso, anche se l'eccitazione è di carattere termico o proviene da fluorescenza. Naturalmente può verificarsi l'uno e l'altro caso insieme.

A contatto del catodo di platino di un interruttore del Wehnelt, inserito nel circuito di un rocchetto d'induzione, durante la fase in cui la corrente è interrotta, esiste un campo elettrico relativamente forte. Nella bolla gassosa che si forma qui, l' idrogeno è luminoso. Ora si può verificare con esame spettroscopico che le radiazioni della serie di Balmer sono molto larghe e che il rapporto della larghezza delle righe successive è corrispondente a quello delle relative scissioni massime in campo elettrico (1).

F. Goos ha notato che ai poli di un arco elettrico le righe presentano lunghezza d'onda diversa da quella che esse hanno al centro dell'arco. T. Takamine ha dimostrato per le righe di ferro e nickel che questo spostamento corrisponde all'effetto che si ottiene in campo elettrico con questi metalli.

Secondo Nagaoka e Sugiura ai poli dell'arco si ha un doppio strato dello spessore di 0,01 mm., nel quale la caduta

(1) Quest'esame è stato eseguito nel 1915 da A. Lo Surdo e R. Brunetti e i suoi resultati sono rimasti impubblicati.

di tensione è di 25 volt. Il campo elettrico qui esistente è quindi di 25000 volt per cm. Nagaoka e Sugiura hanno anzi utilizzato questo fatto per realizzare un nuovo metodo di studio dell'effetto Stark di metalli che volatilizzano agli elettrodi dell'arco. Qualche resultato essi hanno ottenuto con argento e cromo.

Questi fenomeni non sono però dovuti puramente al campo elettrico esterno al sistema emettente.

Gli atomi di un gas o di un vapore si possono considerare spettroscopicamente isolati solo quando si trovano in uno stato di grande rarefazione. Appena la pressione supera certi limiti cominciano a manifestarsi fra gli atomi interazioni che per la struttura stessa dell'atomo sono di natura in prevalenza elettrica.

All'aumentare della pressione a cui si trova il gas o il vapore debbono dunque manifestarsi fenomeni corrispondenti a quelli che si manifestano in campo elettrico e cioè: 1°) allargamento delle righe, che maschera una debole separazione in componenti polarizzate; 2°) spostamento come nell'effetto quadratico; 3°) comparsa di righe proibite.

Nelle vecchie locuzioni della spettroscopia troviamo quella di serie accessorie netta e diffusa (*scharf* e *diffuse Nebenserie*), che sono rispettivamente la II e I accessoria degli elementi presso cui esse si incontrano. Ora le righe della serie nP — mS presentano effetti Stark molto deboli, perchè le orbite S e P sono penetranti, mentre le nP — mD, di cui il livello D non è generalmente penetrante, danno luogo a effetto Stark più grande. Le righe della seconda serie sono quindi sempre meno definite di quelle della prima.

La vecchia locuzione riflette precisamente l'osservazione di uno stato di cose che dipende dall'azione dei campi intramolecolari sui portatori di luce.

Lo Stark ha confrontato le righe dell' idrogeno ottenute da scintilla semplice e da scintilla condensata a diverse pressioni. Nelle ultime condizioni esse hanno allargamento simmetrico corrispondente a quello che si ottiene con campo elettrico artificiale. La riga 4472 A dell'elio, che invece subisce scissione asimmetrica, presenta allargamento laterale.

P. Debye ha calcolato la larghezza che deve avere una riga sotto l'azione del campo intramolecolare supposto del tipo forte e omogeneo, per uno ione, un dipolo o un quadrupolo. Date le ipotesi di partenza l'applicazione delle formule ottenute è limitata a pochi casi. J. Holtsmark ha confrontato la larghezza della riga H_α ottenuta nella scarica a bagliore a diverse pressioni (dati del Michelson) con i resultati della formula teorica e ha trovato che l' ordine di grandezza dei due è lo stesso.

Il valore sperimentale è tuttavia sempre più elevato del teorico.

Bisogna ricordare che l'effetto Stark-Lo Surdo non è l'unica causa d'allargamento delle righe spettrali. Abbiamo già in altra occasione parlato dell'effetto Doppler (Cap. V, § 9). E di questo Holtsmark ha tenuto conto. Esso è di origine termica e non dipende dalla pressione del gas o vapore. Ma esistono altre cause di allargamento che sono funzione della pressione del gas (smorzamento per urto del Lorentz, effetto di collegamento degli atomi, azione combinata di urti e radiazioni).

Lo spostamento delle righe originato dai campi elettrici intramolecolari è stato messo in evidenza da M. Ritter con righe di Zn, Hg, Li, Ca, e da altri autori confermato per le righe degli stessi elementi e di He e Mg.

Si sono tuttavia trovati spostamenti di righe che non corrispondono per segno e valore a quelli ottenuti con campi elettrici esterni a simmetria assiale. I campi elettrici intramolecolari non hanno certo sempre un asse di simmetria. Le differenze fra i due tipi di resultati possono esser riportate a questa causa.

Nelle scariche a forte densità si presentano numerose le righe proibite. Takamine e Fukuda fecero l'osservazione per l'elio e Stark pel litio, che danno le combinazioni 2P — mP e 2P — mF.

La mancanza di simmetria dei campi elettrici intramolecolari è stata invocata per giustificare la rottura della legge di selezione di certe transizioni in scariche fra alcuni metalli, come Hg, Zn e Cd. Oggi tuttavia non è prudente ricorrere

troppo facilmente a questo criterio per spiegare la comparsa di righe proibite.

Dai metalli alcalini si ottengono anche per assorbimento le righe $2^2S - m^2D$, che non si presentano nemmeno in campi di 100000 volt per cm.

Ora è dimostrato che queste righe proibite hanno un'origine particolare. E. Segrè con lo studio del loro effetto Zeeman ha infatti visto che esse possono considerarsi come emesse da un sistema equivalente a un quadrupolo, ossia a due dipoli sovrapposti e in condizioni particolari di fase l'uno rispetto all'altro.

9. – Gli spettri d'assorbimento dei composti di terre rare. Policroismo cristallino e orientazione degli ioni nei cristalli di terre rare.

Il campo intramolecolare elettrico tipico è quello che domina negli spazi compresi fra gli ioni di un composto polare.

È noto che esistono due modi per cui atomi o ioni si possono connettere fra loro per dar luogo a una molecola: col legame *eteropolare* e con l'*omeopolare.* Il legame eteropolare, detto anche semplicemente polare, è determinato dalle forze attrattive e repulsive che si manifestano fra ioni semplici o complessi di carica elettrica opposta. Nel legame omeopolare invece gli atomi o le molecole neutre si sono accostate fra loro al di sotto di una certa distanza e allora gli elettroni delle loro configurazioni ottiche (elettroni di valenza) si sono riuniti in un insieme unico a energia minima.

Talvolta nel primo caso gli ioni presentano in prima approssimazione le loro caratteristiche individuali, nel secondo essi le perdono del tutto e il sistema chimico assume le caratteristiche della molecola che si è formata.

Quest'ultimo caso non rientra nelle linee della trattazione attuale; e non rientra in essa nemmeno quello di un composto polare in cui il legame elettrico ha luogo fra ioni complessi.

Tuttavia la chimica è ricca di composti polari in cui sono

presenti ioni semplici e questi composti sono anzi i più comuni. La massima parte di essi è però incolora, o perchè le radiazioni assorbibili dallo ione positivo cadono nell'estremo ultravioletto, dove spesso il composto non è trasparente, o per altre ragioni, che è qui inutile indagare.

L'assorbimento in ultrarosso, o la colorazione di certi sali, è in generale dovuta a ioni complessi. L'unico caso in cui è accertato che la colorazione del composto dipende da assorbimento dell' ione positivo è quello dei composti delle terre rare. In soluzione o nel cristallo essi presentano infatti colore indipendente dalla natura dell'anione; e noi riconosciamo il praseodimio dal colore verde, il neodimio dalla tinta rosea, il samario dal giallo-bruno dei loro sali.

Gli spettri d'assorbimento dei sali di terre rare, specialmente se solidi e a bassa temperatura, sono costituiti non di bande larghe, come quelle dei sali di rame, nickel, ecc., ma di gruppi separati di righe sottili e definite, molto simili a quelle che si osservano presso i gas e i vapori atomici (Tav. XIV).

Solo nelle soluzioni le righe più vicine si allargano e si fondono insieme in un unico elemento, a causa del disordine inerente alla costituzione della soluzione e alla sua agitazione termica. In soluzioni diluite di composti diversi queste bande tuttavia conservano entro limiti stretti (da 0 a 10 A) la loro posizione spettrale.

D'altra parte l' indagine magnetica, come vedremo nel Cap. XII (§ 4), ha chiaramente mostrato che il catione di questi composti ha le stesse caratteristiche ottiche che avrebbe se fosse gassoso.

È quindi plausibile ammettere che le radiazioni assorbite dai sali di terre rare siano dovute a salti elettronici fra il livello ottico normale dell' ione positivo e uno dei superiori. Questo è stato detto per la prima volta da R. Ladenburg, ed è ormai ritenuto pacifico; gli sforzi dei ricercatori sono piuttosto tesi alla classificazione di questi livelli.

Non è tuttavia da credere che i livelli stessi in composto chimico coincidano in via assoluta con quelli degli ioni liberi. A differenza di questi, essi si trovano immersi nel campo

elettrico intramolecolare e debbono perciò subire tutte le alterazioni che i livelli atomici subiscono in queste condizioni.

I fenomeni che si manifestano nelle soluzioni, nei cristalli a diversa temperatura e in campo magnetico, concordano tutti nel condurre a quest' interpretazione.

Sono molto significativi i resultati ottenuti da J. Becquerel e H. Kamerlingh Onnes a Leida confrontando gli spettri d'assorbimento dei cristalli di terre rare (tisonite, xenotimio, parisite, ecc.), dalla temperatura ambiente fino a quella dell' idrogeno liquido. Oltre il solito assottigliarsi delle radiazioni per raffreddamento, essi osservarono che:

1°) col diminuire della temperatura si presentano spesso nuove righe la cui intensità va man mano crescendo;

2°) altre righe prima visibili decrescono di intensità e alle più basse temperature scompaiono;

3°) alcune righe del primo tipo crescono di intensità fino a un certo punto e poi si comportano come quelle del secondo. Per esse cioè esiste una temperatura alla quale corrisponde un massimo d'intensità;

4°) molte radiazioni subiscono spostamento verso il rosso o verso il violetto al diminuire della temperatura a cui si trova il cristallo. Questi spostamenti sono dell'ordine di qualche unità A.

Ora, se nel precedente elenco di fatti, sostituissimo alle parole « diminuzione di temperatura » le altre « aumento d'intensità del campo elettrico » crederemmo avere davanti l'elenco dei fenomeni a cui dà luogo un campo elettrico del tipo debole quando subisce variazioni d' intensità. L'abbassamento termico, contraendo le distanze reticolari nei cristalli, deve appunto produrre variazioni nell' intensità e nella distribuzione del campo elettrico a cui lo ione è assoggettato.

Per questa ragione si ritiene (R. Brunetti, Freed e Spedding, J. Becquerel) che i livelli degli ioni delle terre rare in composto chimico siano scissi in componenti di origine elet-

trica e che i multipletti di righe che si osservano sono le transizioni normali e le proibite fra tali componenti.

In questo modo si spiegherebbe anche perchè ioni che fanno parte di molecole chimicamente identiche, ma appartenenti a cristalli di forma diversa (pel diverso numero di molecole d'acqua di cristallizzazione) presentino bande d'assorbimento corrispondenti di struttura differente (Tav. XIV *b*) nn. 2 e 3).

Anche il policroismo dei cristalli di terre rare è da considerare come un fenomeno dipendente dai campi elettrici intramolecolari (R. Brunetti).

Fin dal 1888 J. Becquerel in cristalli monoassici di didimio, che è una miscela di terre ceriche, aveva osservato che trasversalmente all'asse cristallografico si ottengono:

a) frequenze corrispondenti a radiazioni il cui vettore vibra parallelamente all'asse del cristallo;

b) frequenze corrispondenti a radiazioni in generale diverse dalle precedenti il cui vettore elettrico vibra nella direzione ortogonale all'asse cristallografico.

Per osservazione longitudinale all'asse le prime radiazioni non compaiono e le altre non appaiono polarizzate.

Con cristalli biassici il Becquerel ha conseguito resultati analoghi, e le sue osservazioni sono confermate da spettrografie recenti ottenute con bromato di neodimio e solfato di praseodimio pentaidrato purissimi (fig. 181).

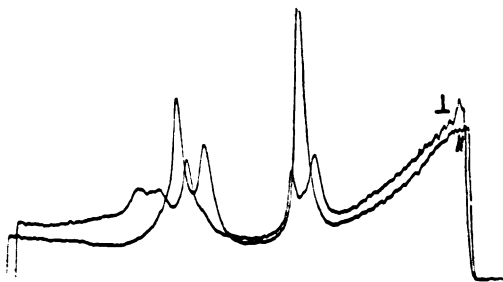



Fig. 181 - Fotometria delle righe d'assorbimento ottenute con solfato di praseodimio pentaidrato osservato nella direzione ortogonale all'asse cristallografico (regione spettrale azzurra e violetta). Il segno ∥ indica le componenti parallele, il segno ⊥ quelle ortogonali all'asse del cristallo.

L'apparenza spettrale come si vede dalle figg. 1 *a*) *b*), 2 della Tavola XIV, è molto simile a quella che si ottiene da radiazioni in campo elettrico.

Le prove eseguite da J. Becquerel in campo magnetico disposto parallelamente all'asse cristallografico hanno pure fornito dati interessanti:

a) le radiazioni parallele all'asse non si scindono in campo magnetico;

b) le radiazioni ortogonali invece si separano in un doppietto di righe polarizzate circolarmente (Tav. XIV, n. 4).

Il resultato richiama immediatamente quanto A. Garbasso e J. S. Foster hanno osservato con le righe dell' idrogeno e dell'elio in campi elettrico e magnetico sovrapposti e paralleli.

J. Becquerel tuttavia ha notato che il senso della rotazione delle componenti circolari è talvolta contrario a quello che di solito si osserva nell'effetto Zeeman normale o anomalo: cioè la componente a maggior frequenza ruota nel senso opposto invece che nello stesso senso della corrente magnetizzante. Ora dalla teoria dell'effetto Zeeman è previsto che la differenza $m'g' - mg$ possa esser nulla o negativa. Nel primo caso si giustifica la mancata scissione di qualche radiazione circolare, nel secondo quello della rotazione invertita. Negli spettri conosciuti non si è notata fin qui la seconda singolarità; ma è probabile che presso gli ioni delle terre rare, che hanno livelli diversi da quelli che compaiono negli spettri noti, si verifichino le condizioni per cui questo può avvenire.

È plausibile ammettere che in un cristallo i campi elettrici intramolecolari abbiano simmetria corrispondente a quella della forma cristallina: se il cristallo ha simmetria assiale, anche il campo intramolecolare avrà quindi simmetria assiale.

In tal caso l'esame delle radiazioni ioniche assorbite dal cristallo in diverse direzioni deve manifestare l'orientamento che i vettori ionici assumono nei campi elementari. In particolare si avranno transizioni polarizzate ortogonalmente all'asse cristallografico e transizioni polarizzate circolarmente con la rotazione destrogira sovrapposta alla levogira, come si deduce dalle esperienze descritte.

Aggiungiamo che, poichè il campo elettrico intramoleco-

lare si comporta rispetto agli ioni delle terre rare come un campo debole (Cap. XII, § 4), il numero quantico di campo [ossia della struttura cristallina] coincide con tutta probabilità con m_j. Le transizioni per cui è $\Delta m_j = 0$ darebbero quindi luogo alle componenti parallele, le $\Delta m_j = \pm 1$ alle ortogonali.

Questo, insieme con le relazioni di intensità delle righe a diversa polarizzazione di uno stesso multipletto, che traducono in questo ordine di idee la vecchia legge del Babinet sull' intensità delle radiazioni ordinarie e straordinarie date da un cristallo policroico, dovrebbe essere di guida nel lavoro di classificazione dei livelli degli ioni nei composti di terre rare.

Lo studio del policroismo cristallino può quindi completare quanto, relativamente alla struttura dei cristalli e allo stato degli ioni che stanno ai vertici del reticolo, si ricava dall'analisi coi raggi X.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

R. LADENBURG: *Starkeffekte höherer Atome und ihre quantentheoretische Deutung*. Physikalische Zeitschrift 30, p. 369, 1929.

R. MINKOWSKI: *Starkeffekt*. Geiger und Scheel. Handb. der Physik, Bd XXI, 1929.

RAUSCH VON TRAUBENBERG, GEBAUER e LEWIN: *Uber die Existenzgrenzen von Anregungzustände des Wasserstoffatom in hohen elektrischen Feldern*. Naturwissenschaften 19, p. 417, 1930.

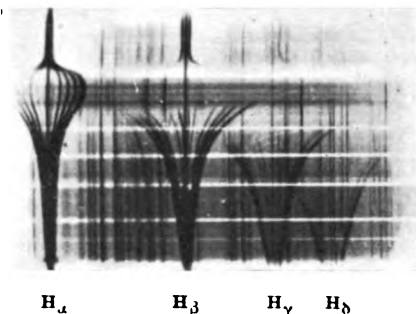
G. STARK: *Beobachtungen über den Effekt des Elektrischen Feldes auf Spektrallinien*. Sitzungsberichte der K. Preuss. Ak. des Wiss. 47, p. 932, 1913, novembre.

A. LO SURDO: *Sul fenomeno analogo a quello di Zeeman nel campo elettrico*. Rend. R. Acc. dei Lincei, V. XXII, S. 5, seduta del 21 dicembre 1913.

R. BRUNETTI: *Il fenomeno di Stark-Lo Surdo nell'elio*. Rend. R. Accademia dei Lincei, seduta dell' 11 aprile 1915, vol. XXIV. S. V., 1° Semestre, fasc. VII.

J. KOCH: *Ueber eine neue Linienserie im He-Spektrum*. Annalen der Physik, 48, p. 98, September 1915.

E. SEGRÈ: *Ueber den Zeeman Effekt von Quadrupollinien*. Zeitschrift für Physik 66, p. 827, 1930.

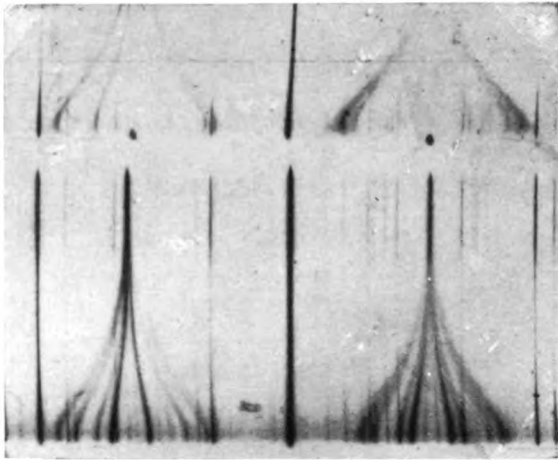
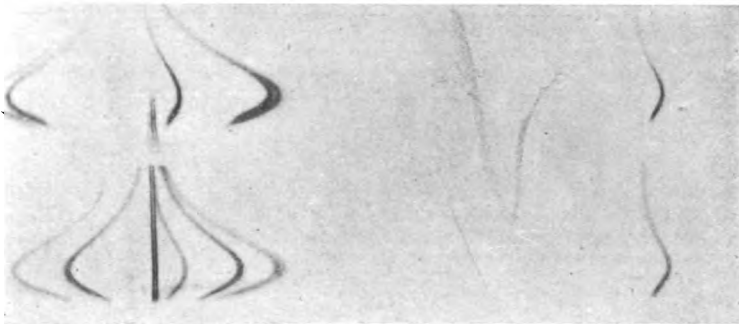
EFFETTO DEL CAMPO ELETTRICO SULLE RIGHE DELL'IDROGENO

N. 1 - Le righe H_α H_β H_γ H_δ dell'idrogeno in campo elettrico del valore massimo di $1,6 \times 10^6$ volt/cm. secondo Rausch von Traubenberg, Gebauer e Lewin (Naturw., 19, p. 417, 1930). Si vede che mentre la H_α esiste anche nei campi più elevati, le altre righe cessano progressivamente di esistere al crescere del campo.

N. 2 - La scissione delle righe H_β e H_γ dell'idrogeno in campi elettrici elevati secondo Gebauer e Rausch von Traubenberg (Zeitschrift f. Phys., 71, p. 291, 1931).

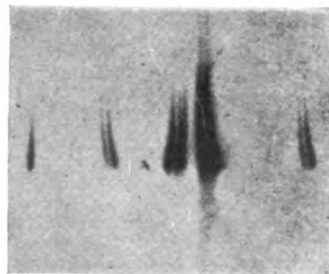
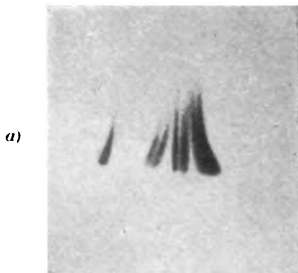
a) 375000 volt/cm.

b) 584000 volt/cm.

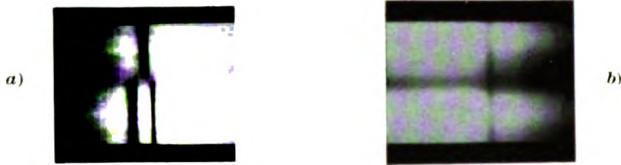
c) 690000 volt/cm. Le componenti rosse della H_γ non compaiono più nello spettrogramma.

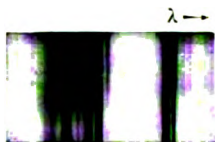
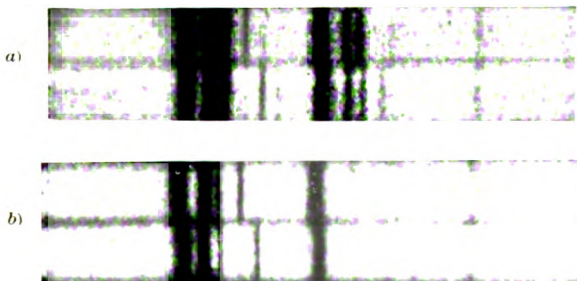
EFFETTO DEL CAMPO ELETTRICO SULLE RIGHE DELL' ELIO

N. 1 - Il gruppo 4144 A dell' elio (2^1P-6^1X) e la H_δ dell'idrogeno in campo elettrico del valo massimo di 41400 volt/cm (J. S. Foster). Al disotto sono le componenti ortogonali.

N. 2 - I gruppi 4388 A ($2^1P_1-5^1X$) e 4438 A (2^1P-4^1X) dell'elio in campo elettrico e magnetico paralleli (J. S. Foster). Si vede bene la scissione magnetica della riga di combinazione $2^1P_1-5^1F_3$.

a)

b)

N. 3 - Le righe dell'elio - *a*) λ = 4922 A (2^1P-4^1X). - e *b*) λ = 4388 A (2^1P-5^1X) in campi elettrico e magnetico ortogonali (osservazione nella direzione del campo magnetico) secondo Foster e Mac Rae. Si nota una forte separazione magnetica delle combinazioni P−F e P−G e assenza di scissione delle combinazioni P−P.

POLICROISMO CRISTALLINO

a) *b)*

N. 1 - Spettro d'assorbimento del bromato di neodimio a temperatura ambiente - *a)* osservazione trasversale all'asse cristallografico (sotto le componenti parallele 5723, 5779, 5791 A, sono le componenti ortogonali 5741, 5754 A) - *b)* osservazione longitudinale all'asse (componenti ortogonali 5741, 5754 A)

N. 2 - Spettro d'assorbimento del solfato di praseodimio pentaidrato (gruppo azzurro fra 4845 e 4815 A e violetto fra 4725 e 4650 A) in osservazione ortogonale all'asse cristallografico - *a)* a temperatura ambiente - *b)* a temperatura prossima a quella dell'aria liquida

N. 3 - Spettro d'assorbimento del solfato di praseodimio ottoidrato a temperatura prossima a quella dell'aria liquida in osservazione trasversale all'asse cristallografico. La medesima regione spettrale delle fotografie 2 *a)* *b)*.

N. 4 - Spettro d'assorbimento dello xenotimio (gruppo verde) in osservazione longitudinale all'asse ottenuto in campo magnetico di circa 18000 Gauss da J. Becquerel e H. Kamerlingh Onnes - *a)* alla temperatura di 293° assoluti - *b)* alla temperatura di 20° assoluti - Gli spettri adiacenti corrispondono a rotazioni circolari opposte; si vede che gli spostamenti per le due componenti circolari non sempre sono nello stesso senso.

J. S. FOSTER: Proceedings of the R. Society, London, A, 114, p. 47, 1927 e 117, p. 137, 1928.

J. S. FOSTER: *Effect of Electric and Magnetic Fields on the Helium Spektrum.* 123, p. 424, 1929.

W. STEUBING: *Ueber den Effekt gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern auf die Balmer-Linien des Wasserstoff.* Physikalische Zeitschrift, 32, p. 290, 1931.

R. BRUNETTI: *Policroismo e orientazione degli ioni nei cristalli di terre rare.* Rend. R. Acc. dei Lincei, seduta del Febbraio 1928, VII S. 6 p. 238, 1928. - *Le variazioni del policroismo cristallino sotto l'azione del campo magnetico.* Rend. R. Acc. dei Lincei, V. X, S. 6, p. 585 dicembre 1929.

R. BRUNETTI: *Osservazioni sullo spettro d'assorbimento di composti di praseodimio in diversi stati termici e di aggregazione.* Nuovo Cimento, A. V, Dicembre 1928.

S. FREED e F. H. SPEDDING: *Line Absorption Spectra of solids at low temperatures in the visible and ultraviolet regions of the spectrum.* Physical Review, 34 p. 945, september 1929.

J. BECQUEREL: *Introduction à une théorie des phénomènes magneto-optiques dans les cristaux.* Journ. de Phys. et le Radium, T X, 313, septembre 1929.

Capitolo XII.

MAGNETISMO E SPETTROSCOPIA

1. – Para e dia-magnetismo.

La spettroscopia dell'atomo, di cui unicamente ci siamo occupati in questa trattazione, non è solo l'elenco e la classificazione delle radiazioni che l'atomo emette, essa è senz'altro la *fisica* dell'atomo. Dai suoi resultati possiamo dedurre le proprietà della materia in condizioni di estrema rarefazione nello stato gassoso o di vapore monoatomico.

Il campo della sua validità non è tuttavia ristretto, come può parere. Primo, perchè sul modello di questa si è formata la spettroscopia e la fisica delle molecole e in secondo luogo, perchè essa è utile tutte le volte che l'atomo in un complesso solido o liquido conserva le proprietà che gli competono allo stato di vapore.

Abbiamo avuto un esempio qualitativo di questo nel capitolo precedente, studiando le particolarità del policroismo

presentato dai cristalli delle terre rare; un esempio quantitativo efficacissimo otterremo dallo studio delle proprietà magnetiche dei corpi paramagnetici, cioè che non manifestano magnetizzazione spontanea fuori del campo magnetico.

I numeri $l\ s\ j$ di uno stato quantico sono collegati in maniera semplice col momento meccanico e quindi col momento magnetico dell'atomo (Cap. IX, § 1; Cap. VIII § 1, form. 1). L'emissione e l'assorbimento di una radiazione dipendono da transizioni fra stati a diversi numeri quantici, sicchè noi possiamo dire che l' emissione e l' assorbimento sono dovuti a variazioni dei momenti magnetici dell'atomo.

I fenomeni spettroscopici sono cioè direttamente collegati coi magnetici. Ci proponiamo appunto mostrare qui come dalle caratteristiche spettroscopiche degli atomi si possano ottenere quelle magnetiche.

Nel presente capitolo questo verrà messo in evidenza sotto un duplice punto di vista:

1°) della deduzione della suscettività magnetica degli elementi paramagnetici;

2°) dello studio delle proprietà magnetiche del *nucleo*. Questo studio costituisce un recente nuovo capitolo della spettroscopia e una inaspettata estensione della sua efficacia interpretativa a una regione atomica in cui fin qui solo i mezzi forniti dalla radiattività sembravano convenienti.

Per *suscettività magnetica specifica* di un corpo, K, intendiamo il momento magnetico della sua unità di volume in un campo magnetico di intensità unitaria. Si può riferire la suscettività anche all'unità di massa, χ, o alla massa della grammomolecola, χ_m. Le relazioni fra K, χ e χ_m sono evidenti e facilmente deducibili.

Alcuni corpi presentano una suscettività positiva, cioè vengono attratti dal campo magnetico, altri invece presentano una suscettività negativa. Ai primi è riserbato il nome di corpi *paramagnetici*, agli altri generalmente si applica quello di *diamagnetici*.

Il diamagnetismo non è tuttavia una proprietà specifica

di certi corpi, che è assente presso altri. Esso è anzi una proprietà generale della materia, che in alcune sostanze è mascherata dal paramagnetismo.

Il paramagnetismo è originato dalla presenza di un momento magnetico nelle particelle elementari, che compongono un dato corpo. Esso non si rivela fuori campo magnetico, perchè nel sistema gassoso, liquido o solido le particelle hanno orientamento caotico, o in generale tale che i loro momenti si compensano. Solo quando il corpo è introdotto nel campo i momenti delle particelle si orientano rispetto alle linee di forza in modo che il sistema acquista momento magnetico diverso da zero.

Se le particelle che compongono il sistema però, una per una, hanno momento magnetico nullo, allora l'ordinamento proprio dei corpi paramagnetici in campo magnetico non ha più luogo. Le singole particelle non rimangono tuttavia indifferenti all'azione del campo.

Per formarci un' idea di quanto avviene in questo caso consideriamo un sistema costituito di due elettroni, che percorrono orbite circolari eguali e con lo stesso asse, disposte in piani paralleli e aventi sensi di rotazione opposti.

Fenomeni d'attrazione come quelli propri del paramagnetismo non si possono verificare. Tuttavia ognuna delle due orbite in campo magnetico si comporta come i rotatori del Lorentz nell' effetto Zeeman normale (Cap. VIII, § 6, fig. 136).

Alla velocità di rotazione dell'elettrone sulla propria orbita si somma infatti la componente della velocità della precessione del Larmor.

Il momento magnetico del sistema allora non è più nullo, ma ha subìto una variazione che è la stessa per i due elettroni, perchè dipende dalla stessa causa. Essa ha in ambedue i casi la direzione opposta a quella delle linee di forza del campo. Il corpo quindi viene respinto da quest'ultimo.

I gas nobili rivelano solo il diamagnetismo. Nelle schiere elettroniche che li compongono i moti orbitali e le rotazioni elettroniche si compensano. Sono pure diamagnetici gli ioni monovalenti dei metalli alcalini, quelli bivalenti degli alca-

lino terrosi, in generale i *residui* degli atomi che abbiamo studiato fin qui.

I fenomeni relativi al diamagnetismo tuttavia debbono aver luogo sia nella parte a momento nullo, come il residuo atomico, sia in quella che non sempre ha resultante eguale a zero, come la parte ottica.

Il diamagnetismo quindi si sovrappone all'effetto del paramagnetismo, e se spesso esso può esser trascurato, questo si deve al valore estremamente piccolo che resulta per la suscettività relativa; essa corrisponde a un momento magnetico che è una frazione minima del magnetone del Bohr.

Prima di addentrarci nella trattazione dei fenomeni del paramagnetismo riferiamo quali siano le leggi fondamentali a cui esso è soggetto.

Il Curie intorno al 1890 con lunghe misure di suscettività eseguite con una bilancia di torsione speciale ha dimostrato che la suscettività di un corpo decresce in ragione inversa della temperatura e cioè che

$$KT = \text{costante}\,.$$

Questa legge, che è stata interpretata teoricamente per la prima volta dal Langevin, prende il nome di legge di Curie-Langevin. Essa è solo una prima approssimazione delle variazioni termiche della suscettività con la temperatura.

In seguito tuttavia con misure estese a corpi specialmente solidi il Weiss dimostrò che la legge di Curie-Langevin, valida per sostanze gassose a bassa pressione, doveva esser corretta e scritta nella forma più generale

$$K\,(T - \Delta) = \text{costante}\,.$$

Questa è la cosidetta legge di Curie-Weiss. Lo stesso Weiss suggerì che l'origine di questa correzione era dovuta all'esistenza dei campi intramolecolari. P. Debye ha calcolato per via termodinamica il valore di Δ. In questa teoria Δ viene attribuito all'orientazione che i momenti ionici o atomici subiscono nell' interno della molecola di cui fanno parte. Cabrera e Palacios hanno sviluppato la teoria

del Debye per il caso dei cristalli e delle polveri cristalline. Le relazioni teoriche ottenute da questi autori non sono però state assoggettate a verifica sperimentale, perchè la formula teorica non può, finchè ignoriamo la disposizione dei momenti atomici nell' interno della molecola, esser tradotta in numeri.

Noi non ci dobbiamo qui occupare dei valori che assume Δ. Ci basta aver ricordato la sua esistenza, che va tenuta presente tutte le volte che si confrontano i valori sperimentali della funzione $K(T)$ con quelli teorici.

2. – La suscettività paramagnetica di un atomo in un dato stato quantico.

Gli atomi presenti in un cm³ del materiale siano N; di questi N_j si trovino nello stato quantico caratterizzato dai numeri l, s, j, la cui energia fuori campo magnetico sia E_0.

Se il campo che eccita la magnetizzazione è del tipo debole, il legame fra i vettori **L** ed **S** non viene alterato e il vettore resultante **J** permane. Il livello j nel campo magnetico di intensità H si scinde in $2j+1$ livelli, la cui energia è fornita dalla relazione

$$E = E_0 - \mu_0 H g m_j , \tag{1}$$

in cui g è il fattore di separazione e m_j, numero quantico magnetico, prende tutti i valori da $+j$ a $-j$.

Siano N_{m_j} gli atomi presenti che assumono lo stato m_j. Sarà naturalmente $N_j = \sum_{-j}^{+j} {}_{m_j} N_{m_j}$ e $N = \Sigma_j N_j$. Vediamo ora di numerare singolarmente N_{m_j} ed N_j.

Ammettiamo, come è uso fare, che gli stati m_j abbiano tutti eguale probabilità di esistenza e poniamo eguale ad 1 il valore comune di questa probabilità. Allora dalla legge della distribuzione delle energie del Maxwell abbiamo immediatamente che

$$N_{m_j} = N \cdot e^{-\frac{E_0 - \mu_0 H g m_j}{kT}} = N \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot e^{\frac{\mu_0 H g m_j}{kT}} ,$$

ove k è la costante del Boltzmann per atomo, e T è la temperatura assoluta del corpo. Ora per i valori di H comunemente in uso e per temperature non troppo basse, è sempre $\mu_0 H g m_j$ molto piccolo rispetto a kT, quindi sviluppando in serie il fattore $e^{-\frac{\mu_0 H g m_j}{kT}}$, e arrestando lo sviluppo al secondo termine, si ottiene in prima approssimazione

$$N_{m_j} = N \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot \left[1 + \frac{\mu_0 H g m_j}{kT}\right]. \tag{2}$$

Il numero di atomi nello stato j è quindi per unità di volume

$$N_j = \sum_{-j}^{+j}{}_{m_j} N_{m_j} = N e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot \sum_{-j}^{+j}{}_{m_j} \left(1 + \frac{\mu_0 H g m_j}{kT}\right).$$

Ora

$$\sum_{-j}^{+j}{}_{m_j} \left(1 + \frac{\mu_0 H g m_j}{kT}\right) = (2j+1) + \frac{H g \mu_0}{kT} \cdot \sum_{-j}^{+j}{}_{m_j} m_j = (2j+1),$$

perchè m_j prende i $(2j+1)$ valori, che due a due sono eguali e simmetrici, compresi fra j e $-j$ e $\sum_{-j}^{+j}{}_{m_j} m_j = 0$. Quindi in definitiva

$$N_j = N(2j+1)\, e^{-\frac{E_0}{kT}}. \tag{3}$$

Il momento magnetico per unità di volume degli atomi presenti nello stato quantico m_j sarà eguale al momento magnetico di ognuno di essi $\mu_0 H g m_j$ moltiplicato per N_{m_j}, cioè per la (2)

$$K'_{m_j} = \mu_0 H g m_j N_{m_j} = \mu_0 H g m_j \cdot N\, e^{-\frac{E_0}{kT}} \left(1 + \frac{\mu_0 H g m_j}{kT}\right) =$$

$$= \mu_0 H g m_j \cdot N\, e^{-\frac{E_0}{kT}} + \frac{\mu_0^2 H^2 g^2 m_j^2}{kT} \cdot N e^{-\frac{E_0}{kT}}.$$

Quindi il momento magnetico per unità di volume degli atomi nello stato j sarà, tenendo conto che $\sum_{-j}^{+j}{}_{m_j} m_j = 0$,

$$K'_j = \sum_{-j}^{+j}{}_{m_j} K'_{m_j} = N \frac{\mu_0^2 H^2 g^2}{kT} e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot \sum_{-j}^{+j}{}_{m_j} m_j^2.$$

È facile dimostrare che

$$\sum_{-j}^{+j}{}_{m_j} m_j^2 = \frac{1}{3} j (j+1)(2j+1).$$

Quindi ricordando la (3)

$$K_j = N (2j+1) e^{-\frac{E_0}{kT}} \cdot \frac{\mu_0^2 H^2 g^2}{3kT} \cdot j(j+1) =$$
$$= \frac{N_j \mu_0^2 H^2}{3kT} g^2 j (j+1).$$

Se nella precedente si pone $H = 1$ si ha la suscettività magnetica specifica degli atomi nello stato j contenuti nel materiale in istudio

$$K_j T = \frac{N_j \mu_0^2}{3k} g^2 j (j+1). \tag{4}$$

Il medesimo problema trattato con la meccanica quantica nuova (Van Vleck) conduce a una relazione poco diversa dalla precedente, ma più completa, in cui compare un termine di second'ordine proveniente dall'aver tenuto conto della componente del momento magnetico, ortogonale alla direzione del momento angolare. Si ha in effetto

$$K_j = \frac{N_j \mu_0^2}{3kT} g^2 j (j+1) + \frac{N_j \mu_0^2}{6(2j+1)hc}\left[\frac{f(j)}{\Delta\nu'_{j,j-1}} + \frac{f(j+1)}{\Delta\nu'_{j,j+1}}\right], \tag{5}$$

ove le funzioni $f(j)$ sono della forma

$$f(j) = j^{-1}[(s+l+1)^2 - j^2][j^2 - (s-l)^2]. \tag{5'}$$

I numeri d'onda $\Delta\nu'_{j,j-1}$, $\Delta\nu'_{j,j+1}$ che compaiono nella (5) rappresentano le separazioni fra il livello j e quelli adiacenti a numeri quantici $(j-1)$ e $(j+1)$ rispettivamente [1].

---

[1] Quando j è il livello più basso dell'atomo, se il multipletto a cui appartiene è regolare, si ha $j = l - s$ e allora $f(j) = 0$; se invece il multipletto è invertito, $j = l + s$ e si annulla invece la funzione $f(j+1)$. $\Delta\nu_{j,j+1}$ e $\Delta\nu'_{j,j-1}$ rappresentano allora le separazioni fra i primi due livelli del multipletto.

Il valore della correzione introdotta dalla meccanica quantica è tanto più sensibile quanto più piccola è la separazione dei livelli vicini a diverso j. Questa correzione a volte trascurabile, in qualche caso giustifica anomalie fin qui inspiegate (§ 4 di questo capitolo).

Quando il campo magnetico esterno si debba considerare come *forte*, allora la suscettività magnetica non sarà più funzione di j, ma dipenderà direttamente dai due momenti magnetici della rotazione e del moto orbitale degli elettroni ottici dell'atomo.

L'energia del livello atomico $l\ s$ in campo forte è

$$E = E_0 - \mu_0 H\ (m_l + 2\,m_s)\,, \tag{6}$$

ove m_l prende i $(2l + 1)$ valori da l a $-l$ ed m_s analogamente tutti quelli da s a $-s$ che sono $(2s + 1)$.

Con procedimento di calcolo analogo a quello già seguito pel caso del campo debole troviamo per la suscettività specifica in campo forte la relazione,

$$K_l\,T = \frac{N_l\,\mu_0^2}{3\,k}\,[4s\,(s+1) + l\,(l+1)]\,, \tag{7}$$

in cui N_l rappresenta il numero degli atomi nello stato l contenuti in un cm^3 del materiale in istudio.

La meccanica quantica nuova conduce in questo caso al medesimo resultato a cui si perviene col ragionamento semplice già indicato.

La teoria classica, che non tiene conto della quantizzazione spaziale, e che ammette come possibile che il momento atomico assuma tutte le orientazioni rispetto alla direzione delle linee di forza del campo magnetico, dà luogo alla relazione semplice (del Langevin)

$$K\,T = \frac{N\,\mu_0^2}{3\,k}\,.$$

Poniamo

$$C_0 = \frac{N\,\mu_0^2}{3\,k}\,,$$

intendendo che N sia il numero di atomi contenuti in una grammomolecola; allora possiamo riassumere le relazioni ri-

guardanti la suscettività per grammomolecola dei corpi paramagnetici come segue

$$a)\ \text{teoria classica} \qquad \chi_m T = C_0;$$

campo debole: $b)$ teoria quantica (Hund)

$$\chi_m T = C_j = C_0 g^2 j (j+1);$$

$b')$ meccanica quantica (Van Vleck)

$$\chi_m T = C_j = C_0 \left[g^2 j (j+1) + \frac{k}{2hc} T \alpha(j) \right],$$

$$\text{ove } \alpha(j) = \frac{1}{2j+1} \left[\frac{f(j)}{\Delta \nu_{j,j-1}} + \frac{f(j+1)}{\Delta \nu_{j,j+1}} \right] \text{ e } \frac{kT}{2hc} = 0{,}349\, T;$$

campo forte: $c)$ ambedue le teorie quantiche

$$\chi_m T = C_l = C_0 [4 s (s+1) + l (l+1)].$$

3. – La suscettività degli atomi come funzione della temperatura.

Tutte le relazioni scritte per la suscettività magnetica dei corpi, $a)$ $b)$ $b')$ $c)$ sono d'accordo con l'esperienza nel dire che la *suscettività in prima approssimazione è inversamente proporzionale alla temperatura assoluta del corpo*. Tale dipendenza fra temperatura e suscettività ha come causa l'agitazione termica delle particelle di cui è costituito il sistema; questa modifica la distribuzione delle energie fra di esse, così come indica la legge del Maxwell introdotta nel calcolo. La teoria classica, nell'approssimazione per cui $\mu_0 g H$ è piccolo rispetto a $k T$, non prevede altra causa di variazione termica della suscettività magnetica dei corpi paramagnetici. Le teorie quantistiche invece indicano che esistono altre ragioni per cui la suscettività di un corpo paramagnetico può variare termicamente.

Atteniamoci al caso del campo debole come quello che si presenta più di frequente, e presso il quale più grande è la probabilità che si verifichino le condizioni per cui la

suscettività può variare in maniera diversa da quella indicata dalla semplice legge di Curie-Langevin.

Le $b)$ $b')$ danno la suscettività di un corpo i cui atomi si trovano nello stato a numero quantico interno j; questo a temperatura ambiente sarà il fondamentale dell'atomo. Ma se il livello a numero quantico l a cui j appartiene è multiplo ($l \neq 0$), quando i livelli a numero quantico interno superiore a j si trovano a distanza non molto grande dal primo, anche a temperatura ambiente gli atomi del sistema si troveranno distribuiti fra i diversi stati quantici j, $j+1$, $j+2$, ecc. del livello l. In ogni caso anche se questo non ha luogo a temperatura ambiente, quando la temperatura viene elevata può avvenire che si eccitino i livelli superiori al normale, che, corrispondendo a diverso j, hanno suscettività magnetica diversa.

L'eccitazione per temperatura può quindi essere una causa che determina la variazione della suscettività magnetica.

Alla temperatura T, per cui un certo numero di atomi del corpo che si considera si trovano su livelli superiori al fondamentale, la suscettività magnetica resulterà la media pesata delle suscettività proprie degli atomi che si trovano nei singoli livelli.

Sia N_j il numero degli atomi che si trovano nello stato j a cui appartiene l'energia E_j. Se ϱ_j è la probabilità di esistenza dello stato j, il numero di atomi che si trovano in questo stato è

$$N_j = \varrho_j N \cdot e^{-\frac{E_j}{kT}}.$$

Considereremo ϱ_j proporzionale al numero dei livelli in cui E_j si scinde in campo magnetico, i quali hanno peso statistico eguale. Avremo allora $\varrho_j = \varrho\ (2j+1)$, quindi

$$N_j = \varrho N (2j+1) \cdot e^{-\frac{E_j}{kT}}.$$

La suscettività magnetica media per grammolecola sarà quindi data dalla relazione

$$\chi_m = \frac{\Sigma_j \chi_j N_j}{\Sigma_j N_j} = \frac{\Sigma_j \chi_j (2j+1) \cdot e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\Sigma_j (2j+1)\, e^{-\frac{E_j}{kT}}}. \qquad (8)$$

Introducendo nella precedente la b) per esempio, si ha

$$\chi_m T = C = C_0 \frac{\Sigma_j g^2 j (j+1) (2j+1) e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\Sigma_j (2j+1) e^{-\frac{E_j}{kT}}} .$$

In generale non si conoscono i valori di E_j, ma solo le separazioni fra i livelli successivi. Ponendo allora $E_j - E_j' = hc\Delta\nu'_j$ possiamo scrivere

$$\chi_m T = C = \tag{9}$$

$$= C_0 \frac{g^2 j (j+1) (2j+1) + \Sigma_{j'} g'^2 j' (j'+1) (2j'+1) e^{-1,43 \frac{\Delta\nu'_j}{T}}}{(2j+1) + \Sigma_j' (2j'+1) e^{-1,43 \frac{\Delta\nu'_j}{T}}}$$

ove a $\frac{hc}{k}$ è stato sostituito il suo valore numerico.

Dalle (8) (9) si vede che la cosidetta *costante* del Curie dipende in maniera non semplice dalla temperatura assoluta.

Quando tutti i livelli a diverso j di uno stato quantico l sono egualmente eccitati, il che avverrà per T molto elevato o $\Delta\nu'$ molto piccoli, è

$$\chi_m T = C = C_0 \frac{\Sigma_j g^2 j (j+1) (2j+1)}{\Sigma_j (2j+1)} .$$

Se si eseguisce questa somma, tenendo conto dei valori di g e delle relazioni fra l s e j, si trova

$$\chi_m T = C = C_0 [4s (s+1) + l (l+1)] , \tag{9'}$$

come nel caso del campo magnetico forte. In effetto, quando tutti i sottolivelli a diverso j sono uniformemente eccitati, tutto ha luogo come se la separazione non esistesse.

4. – Confronto con l'esperienza. Gli ioni delle terre rare.

Tutti gli atomi e gli ioni che hanno schiere elettroniche complete (configurazioni s^2, p^6, d^{10}, f^{14}) si trovano nello stato ottico $^1S_0$, per cui $j = 0$. Allora è $C_j = 0$. In tali condizioni si trovano i gas nobili, i metalli alcalino-terrosi, gli ioni

monovalenti o plurivalenti che hanno configurazione di gas nobile, cioè la massima parte degli ioni che appartengono alle regioni regolari della tavola periodica degli elementi. Appartengono alla stessa categoria gli atomi e gli ioni che hanno la configurazione del residuo atomico di rame, argento e oro (d^{10}) e quelli che hanno la configurazione dell'afnio (f^{14}).

Le misure di suscettività magnetica non hanno potuto naturalmente essere condotte sugli ioni liberi. Nei composti polari le parti della molecola conservano però le loro caratteristiche magnetiche e la suscettività totale è la somma delle suscettività del catione e dell'anione, il quale ultimo è in generale diamagnetico. Dalla determinazione della suscettività dei composti si è potuto quindi verificare che tutti gli ioni, per cui è previsto lo stato fondamentale $^1S_0$, posseggono momento magnetico nullo.

La verifica per quanto riguarda gli atomi normali si è dovuta limitare ai gas nobili. I resultati delle misure magnetiche relative agli altri elementi, che in condizioni ordinarie sono liquidi o solidi o riuniti in molecole gassose biatomiche, non possono essere confrontati direttamente con la teoria esposta. Essa infatti riguarda gli elementi allo stato atomico e non in legame omeopolare.

Là dove la teoria ha trovato una conferma brillante è presso i composti delle terre rare. Gli stati fondamentali di questi ioni sono riportati nella Tabella LI del Cap. IX e sono quelli a massima molteplicità e massimo numero quantico azimutale, col valor minimo di j fino al gadolinio, e col valor massimo dal gadolinio in poi.

Per essi con le formule b) o b') noi potremmo calcolare il valore di C_j e porlo a confronto coi dati d'esperienza.

Per seguire la consuetudine diamo invece i fattori $g\sqrt{j\,(j+1)}$ o $\sqrt{g^2\,j\,(j+1) + 0{,}349\;T\,\alpha\,(j)}$. Essi, come si vede dalle b) e b') del § 2, corrispondono a $\frac{1}{\mu_0}\sqrt{\frac{3\,k\,\chi_m\,T}{N_j}}$, cioè rappresentano il numero dei magnetoni del Bohr contenuti nel valore della costante magnetica.

Nella Tabella LXV sono appunto dati successivamente i valori di $g\sqrt{j\,(j+1)}$ che sono stati calcolati dall'Hund

e quelli di $\sqrt{g^2 j\,(j+1) + 0{,}349\,T\,\alpha\,(j)}$ calcolati da Van Vleck e Franck (colonne 4 e 5). Essi sono posti a confronto coi dati sperimentali $\frac{1}{\mu_0}\sqrt{\frac{3\,k\,\chi_m\,T}{N_i}}$ ottenuti da B. Cabrera, Stefan Meyer, H. Decker, e Zernicke e James.

TABELLA LXV.

Ione	Numero elettroni 4f	Stato fond.	Num. magnetoni del Bohr		Valori sperimentali			
			Hund	V. V. e F.	Cabrera	St. Meyer	Decker	Zernicke e James
57. La^{+3}	0	$^1S_0$	0	0	0	0	0	0
58. Ce^{+3}	1	$^2F_{5/2}$	2,54	2,56	2,39	2,77 (Pr^{+4})	2,10	2,35
59. Pr^{+3}	2	$^3H_4$	3,58	3,62	3,60	3,47	3,41	3,45
60. Nd^{+3}	3	$^4I_{9/2}$	3,62	3,68	3,62	3,51	3,45	3,50
61. Fr^{+3}	4	$^5I_4$	2,68	2,83	—	—	—	—
62. Sm^{+3}	5	$^6H_{5/2}$	0,84	1,66	1,54	1,32	1,63	1,53
63. Eu^{+3}	6	$^7F_0$	0	3,53	3,61	3,12	3,96	—
64. Gd^{+3}	7	$^8S_{7/2}$	7,9		8,2	8,1	7,86	7,78
65. Tb^{+3}	8	$^7F_6$	9,7		9,6	9,05	9,76	9,35
66. Ds^{+3}	9	$^6H^*_{15/2}$	10,64		10,5	10,6	10,85	—
67. Ho^{+3}	10	$^5I_8$	10,6		10,5	10,4	10,39	10,3
68. Er^{+3}	11	$^4I_{15/2}$	9,58		9,5	9,4	9,54	9,6
69. Tu^{+3}	12	$^3H_6$	7,56		7,2	7,5	—	—
70. Yb^{+3}	12	$^2F_{7/2}$	4,54		4,4	4,6	4,5	4,4
71. Lu^{+3}	14	$^1S_0$	0		0	0	0	0

La formula del Van Vleck è stata usata da Van Vleck e Franck introducendo per $\Delta\nu'$ i valori che si ricavano dalla relazione (30) del Cap. IX, se per σ si pone il numero di schermo proprio delle orbite 4f, cioè 34.

La fig. 182 rende visibile l'accordo perfetto fra valori teorici e sperimentali. Da essa si nota pure il vantaggio enorme della relazione data dalla meccanica quantica rispetto a quella della quantistica solita. Le anomalie presentate da Eu^{+3} e Sm^{+3}, che avevano dato molto da pensare circa la struttura di questi ioni, sono infatti eliminate completamente dalla relazione teorica del Van Vleck.

Anche lo studio della variazione della suscettività magnetica di alcuni di questi ioni con la temperatura è d'accordo con le previsioni teoriche.

Il Gd^{+3} si trova nello stato fondamentale $^8S_{7/2}$ che è semplice e perciò non suscettibile di eccitazione termica. La sua suscettività deve quindi seguire rigorosamente la legge del

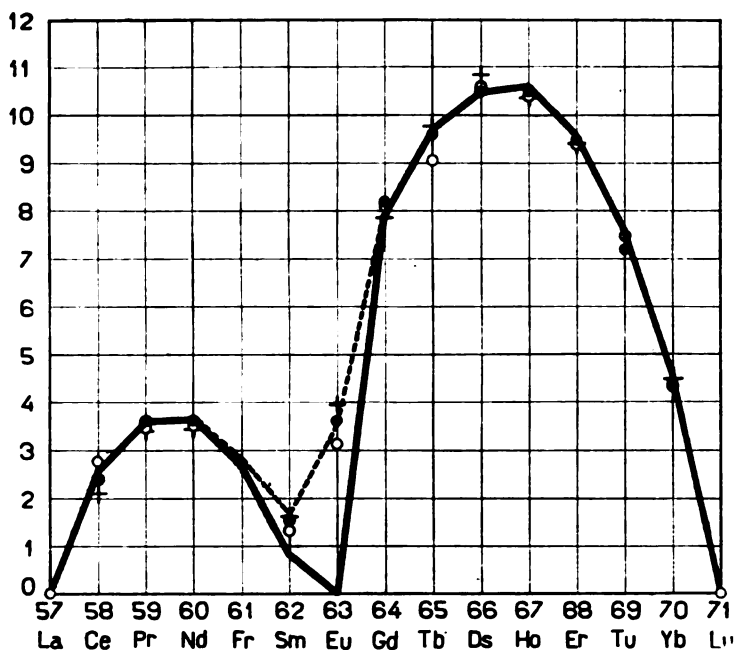



Fig. 182 - Il numero dei magnetoni del Bohr degli ioni trivalenti delle terre rare: o, •, +, dati sperimentali di Cabrera, St. Meyer e H. Decker, ▬▬ curva calcolata con la formula dell' Hund, ------ curva calcolata con la correzione del Van Vleck.

Curie. Questo hanno verificato Kamerlingh Onnes e Woltjer che hanno eseguito misure di suscettività del solfato di gadolinio ottoidrato dalla temperatura 290° fino quasi allo zero assoluto.

Al di sopra di 14° assoluti il solfato di gadolinio segue con l'approssimazione dell' 1% la legge semplice del Curie; al di sotto di questo valore se ne scosta. Ma per temperature molto basse kT non è più grande rispetto all'energia magnetica $\mu_0 Hg m_j$; quindi l'approssimazione con cui è stata de-

dotta la legge semplice del Curie non è più valida. Anche la relazione classica in queste condizioni deve essere modificata opportunamente. Ad ogni modo la curva del solfato di gadolinio a basse temperature si adatta perfettamente alla curva teorica di seconda approssimazione calcolata dal Langevin.

La stessa cosa non avviene per Ce^{+3} che ha livello fondamentale doppio $^2F\left(j=\frac{5}{2}\ j=\frac{7}{2}\right)$. A $^2F_{5/2}$ spetta la costante $C_j = 0{,}8$, mentre al livello $^2F_{7/2}$ spetta la costante $C_j = 2{,}56$. Se la separazione fra i due livelli F è dell'ordine di 2000 cm^{-1} a 1000^0 assoluti uno ione su trenta dei presenti deve trovarsi sul secondo livello $^2F_{7/2}$. La suscettività quindi deve essere circa del 10% più alta di quello che sarebbe alla stessa temperatura se l'eccitazione del secondo livello F non avesse luogo.

La ricerca eseguita da R. Brunetti con $CePO_4$ fra 300^0 e 1000^0 assoluti ha confermato questo. Nella fig. 183 sono riportati sull'asse delle ascisse le temperature assolute e su quello delle ordinate il rapporto fra suscettività misurata a temperatura ambiente e quella a temperatura T. La retta è stata tracciata extrapolando i primi punti sperimentali

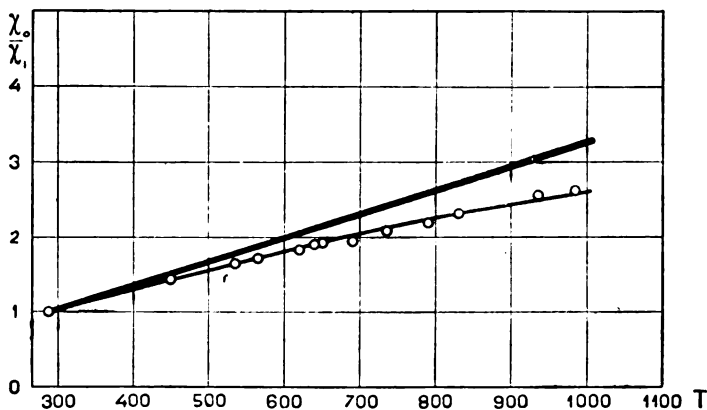



Fig. 183 - La variazione della suscettività magnetica di Ce^{+3} con la temperatura secondo Brunetti. La retta rappresenta l'andamento classico di $\left(\frac{\chi_0}{\chi_1}, T\right)$, i punti i valori sperimentali.

presso i quali l'effetto dell'eccitazione è insensibile. Si vede che la curva sopra i 500° assoluti si separa dalla retta nel senso che indica suscettività a temperatura T più alta della normale alla stessa temperatura. Inoltre la distanza fra retta e curva è sempre un poco superiore al previsto. Questo è attribuito a una separazione fra i livelli ^2F dell' ione ceroso in composto chimico, inferiore a quella che dà il calcolo con la formula del Sommerfeld, in cui si ponga $\sigma = 34$.

5. – La suscettività degli ioni del primo gruppo di passaggio.

Gli ioni del primo gruppo di passaggio hanno fin qui dato molto da pensare per essere ricondotti nelle linee della teoria. Sappiamo che gli elettroni ottici di questi ioni sono quelli dell'anello 3d in formazione. Le loro configurazioni elettroniche e i relativi livelli ottici sono elencati nella Tabella L del Cap. IX. Gli stati fondamentali sono rappresentati dai livelli a maggior numero quantico azimutale e molteplicità massima, col numero quantico interno più piccolo

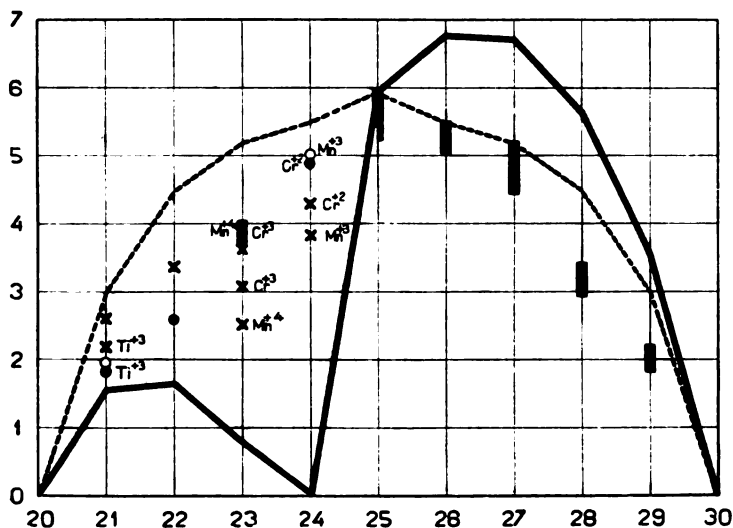



Fig. 184 - Il numero dei magnetoni del Bohr degli ioni del gruppo del ferro: •, o, ▮ valori sperimentali; ▬ curva calcolata secondo la formula dell' Hund; ------ curva della eccitazione uniforme dei livelli a diverso j; × valori calcolati con la formula del Van Vleck.

fino alla metà del gruppo, col numero quantico interno superiore nella seconda metà.

Se con questi dati si calcola il numero dei magnetoni del Bohr, $g \sqrt{j(j+1)}$, per il presunto livello normale di ogni ione, si trovano valori che si scostano notevolmente dagli sperimentali. La stessa cosa avviene se si suppone che, a causa della piccola separazione, i livelli a diverso j siano tutti uniformemente eccitati a temperatura ambiente e si calcola il numero dei magnetoni del Bohr corrispondenti alla suscettività di ogni ione con la relazione dedotta dalla (9′) del § 3: $\sqrt{4s(s+1) + l(l+1)}$.

Dalla fig. 184 si nota anzi che i valori sperimentali fino a Cr^{+2} stanno fra le due curve estreme dell' eccitazione nulla e dell' eccitazione uniforme; dopo questo elemento cadono fuori della regione che esse limitano. Una parziale eccitazione dei livelli superiori al primo non basta dunque a giustificare la discordanza fra i dati teorici e gli sperimentali.

Nemmeno la correzione della meccanica quantica presenta i vantaggi che già essa ha manifestato pel caso degli ioni delle terre rare.

D'altra parte le numerose misure di suscettività magnetica eseguite da vari autori sopra i sali di questi ioni dimostrano che presso di essi è verificata rigorosamente la legge del Curie entro una vasta regione di temperature. La fig. 185 riproduce le rette che si ricavano dai valori numerici ottenuti da Honda e Jshiwara per Cr^{+3} (stato ^4F, $\Delta\nu$ totale $= 912 \text{ cm}^{-1}$) e Fe^{+2} (stato ^5D invertito, $\Delta\nu$ totale $= 998 \text{ cm}^{-1}$) con cloruri e solfati.

Sull'asse delle ordinate sono riportati i valori di $\frac{\chi_0}{\chi_1}$ e su quello delle ascisse le temperature assolute. Nonostante la separazione limitata fra i singoli livelli ^4F e ^5D non si nota deviazione dall' andamento rettilineo della curva $\left(\frac{\chi_0}{\chi_1}, T\right)$ indicante variazione di eccitazione termica dei sottolivelli a diverso j.

Non sembra quindi che sia nella eccitazione dei livelli

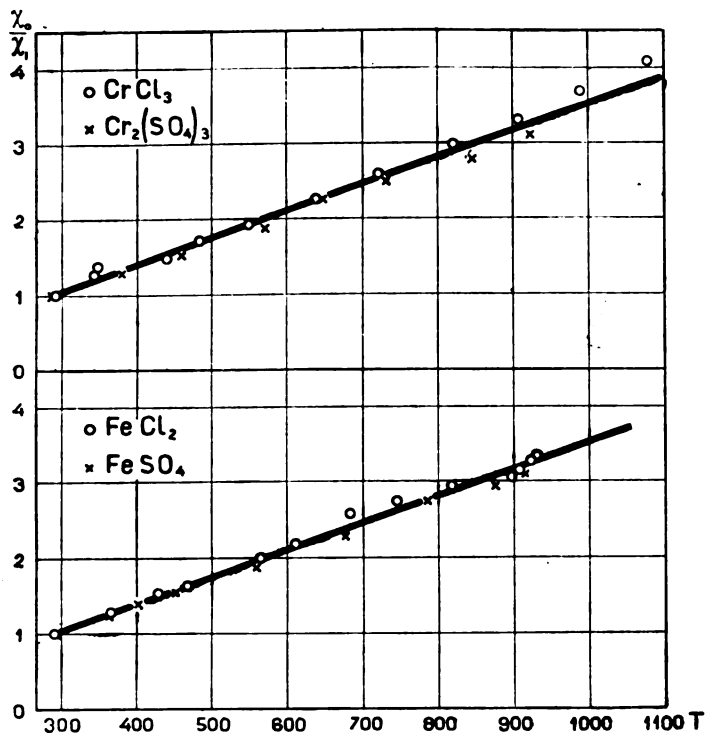



Fig. 185 - La variazione con la temperatura della suscettività di sali di elementi del gruppo del ferro secondo Honda e Jshiwara; sull'asse delle ordinate sono riportati i valori di $\frac{\chi_0}{\chi_1}$.

da ricercare la causa delle differenze che si riscontrano fra teoria ed esperienza.

I sali di alcuni di questi ioni (Co^{+2} e Ni^{+2}) in soluzione hanno suscettività che varia molto con la concentrazione. La fig. 186 mostra che le curve ottenute con sali di cobalto da autori diversi non coincidono, e sono composte sempre di due rami, uno dei quali tende per tutte al medesimo limite. Esse hanno condotto a supporre che nelle soluzioni di questi ioni si verifichi equilibrio fra portatori a momento magnetico diverso. Inoltre A. Chatillon ha dimostrato che la suscettività di queste soluzioni varia col tempo della loro preparazione e nei sali solidi varia pure con il processo della preparazione chimica del sale e col trattamento termico subito prima delle misure.

Tutto induce quindi a ritenere che in generale *gli ioni considerati in composto chimico si trovino in condizioni meno indipendenti dal legame chimico polare a cui sono assoggettati, di quello che non si trovino gli ioni delle terre rare.*

La differenza intrinseca fra i due tipi di ioni, in seguito alla quale si crea la differenza di comportamento di fronte al legame chimico di natura elettrica, deriva dalla diversa separazione fra i loro livelli.

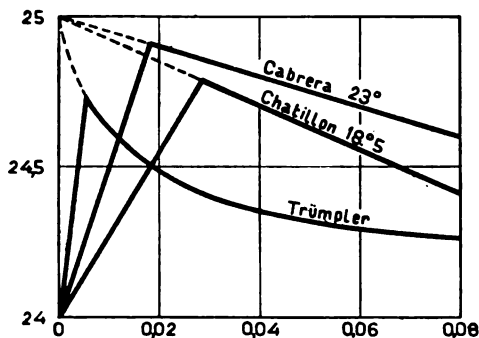



Fig. 186 - La variazione con la concentrazione della suscettività magnetica del solfato cobaltoso. Sull'asse delle ordinate è riportato il numero dei magnetoni del Bohr, su quello delle ascisse quello dei grammi di sale contenuti in un cm³ della soluzione.

I livelli degli ioni del gruppo del ferro sono certo più vicini che non quelli delle terre rare.

In campo magnetico questo avrebbe come conseguenza la possibilità che i vettori (LS) dell'atomo, rispettati presso gli ioni delle terre rare, vengano invece slegati presso gli ioni del primo gruppo di passaggio. Ora, non il campo magnetico applicato al materiale per la misura delle suscettività, che è sempre troppo piccolo, ma piuttosto il campo elettrico intramolecolare dominante fra gli ioni del composto può condurre al medesimo resultato a cui conducono i campi magnetici del tipo forte.

Per questa ragione R. Brunetti (e per ragione analoga poco più tardi C. Stoner) ritenne di poter interpretare i fenomeni magnetici degli ioni del primo gruppo di passaggio come dipendenti da una azione forte del campo elettrico intramolecolare sopra i vettori (LS) dello ione. In tal caso il contributo al momento magnetico del moto orbitale e della rotazione elettronica è di diverso ordine.

Possiamo dire in prima approssimazione che il campo elettrico intramolecolare fissa i vettori **L** in una complicata precessione intorno all'asse del campo elettrico supposto provvisto di simmetria assiale, mentre concede una relativa libertà

ai vettori S della rotazione elettronica. Segue di qui che il campo magnetico esterno ha possibilità di orientare completamente questi ultimi, mentre l'orientazione dei primi è solo parziale o, per meglio dire, deve subire le sorti dell'orientazione che il campo magnetico esterno impone a tutta la molecola.

Con calcolo analogo a quello condotto pel caso del campo debole, e trascurando l'azione reciproca fra campo elettrico intramolecolare e campo magnetico esterno, si giunge alla seguente espressione della suscettività magnetica

$$\chi_m T = C = C_0 [4 s (s + 1) + \varphi(l)] , \tag{10}$$

in cui il termine $4 s (s + 1)$ rappresenta il contributo delle rotazioni elettroniche e il secondo quello dei moti orbitali. La funzione $\varphi(l)$ non può essere determinata a priori e avrà espressione diversa a seconda della diversa azione che il campo esterno esercita sulle molecole del composto.

La fig. 187 rappresenta le curve teoriche: 1°) per orientazione completa di L ed S $[\varphi (l) = l (l + 1)]$, 2°) per orien-

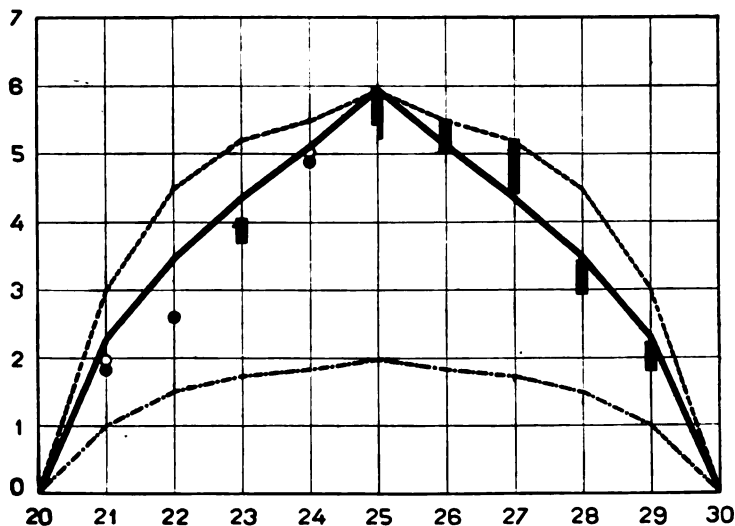



Fig. 187 - Il numero dei magnetoni del Bohr degli ioni del gruppo del ferro: •, o, ▮, valori sperimentali; ▬▬ curva calcolata secondo la teoria Brunetti-Stoner; ------ curva corrispondente alla orientazione completa di S ed L; —·—·—· curva corrispondente alla orientazione caotica di S ed L.

tazione caotica di **L** e completa di **S** $\left[\varphi(l) = \frac{1}{3}\, l\,(l+1)\right]$, e 3°) per orientamento caotico sia di **L** che di **S**

$$C = \frac{1}{3}\, C_0\, [4\, s\,(s+1) + l\,(l+1)].$$

Vediamo che i punti sperimentali stanno piuttosto accostati alla curva 2°) per la quale l'ordinamento di **S** prevale su quello di **L**.

Questo modo di vedere le cose sembra quindi che indichi veramente la soluzione del problema proposto dalle suscettività degli ioni del primo gruppo di passaggio. La relativa elasticità della relazione (10), data dalla indeterminazione attuale di $\varphi(l)$, permette di giustificare in maniera qualitativa la variabilità dei momenti magnetici colla natura, lo stato di cristallizzazione e il trattamento del composto chimico.

Troppo scarsi sono ancora i dati relativi agli ioni paramagnetici degli altri gruppi di passaggio con formazione degli anelli **4d** e **5d**. Per alcuni di essi sembra si possa dire che nel composto chimico si trovano nelle stesse condizioni degli ioni delle terre rare (campo intramolecolare del tipo debole). Tali sarebbero W^{+3} (stato $^4F_{3/2}$) e W^{+4} (stato $^3F_2$) che hanno suscettività corrispondente rispettivamente a 0,4 e 1,78 magnetoni del Bohr. Altri ioni si comportano invece come quelli del gruppo del ferro; tale Mo^{+3} (stato ^4F) che possiede 3,63 magnetoni del Bohr.

Tuttavia la massima parte di essi forse nel composto o assume configurazione diversa da quella che si ritiene fin qui più probabile o perde la propria individualità spettroscopica entrando a far parte di un ione complesso.

6. – Ancora delle esperienze di Gerlach e Stern e l' interpretazione dell'effetto giromagnetico.

Pei casi in cui le esperienze di magnetismo ordinarie non hanno potuto eseguire il controllo della previsione spettroscopica, un notevole numero di resultati sono stati ottenuti

col metodo di Gerlach e Stern dei raggi atomici. La ricerca condotta per questa via è naturalmente assai più difficile, ma i dati raccolti hanno il vantaggio di essere individuali, cioè relativi ai singoli atomi, e non avere il carattere statistico di quelli che si ricavano dalla misura della suscettività.

Ricordiamo che in campo magnetico debole un atomo manifesta i momenti $\mu_j = \mu_0 g m_j$, ove m_j prende tutti i valori da j a $-j$.

Nella Tabella LXVI sono elencati i valori positivi di gm_j dedotti dalle previsioni spettroscopiche e il numero dei magnetoni del Bohr che resultano dall'esperienza $\left(\frac{\mu_j}{\mu_0}\right)$.

Si vede che:

1°) presso gli atomi a un solo elettrone ottico, H, Li, Na, K, Cu, Ag, Au che si trovano nello stato fondamentale $^2S_{1/2}$, dati spettroscopici e sperimentali concordano sempre (1 magnetone del Bohr);

2°) degli atomi tipici a due elettroni ottici è stato esaminato il Cd (oltre Z_h e H_g ed esso resulta privo di momento magnetico, come indica il suo stato $^1S_0$;

3°) Tl, che ha tre elettroni ottici ed è nello stato fondamentale $^2P_{1/2}$, ha presentato momento magnetico eguale a $\frac{1}{3}$ del magnetone del Bohr, come vuole la teoria;

4°) Pb, Sn, a quattro elettroni ottici e nello stato fondamentale $^3P_0$, hanno momento magnetico nullo.

5°) Pd, che ha configurazione fondamentale $4d^{10}$, cioè ad anello completo, è diamagnetico così come tutti gli atomi che si trovano nelle stesse condizioni (stato $^1S_0$);

6°) O ha configurazione fondamentale $2s^2\ 2p^4$, cioè gli mancano due elettroni al completamento della schiera L. Esso alla temperatura delle esperienze si trova coi suoi atomi distribuiti sui tre stati quantici $^3P_{0,1,2}$ nelle proporzioni indicate nella Tabella. Esso presenta quindi i momenti propri di questi tre stati, cioè 3, $\frac{3}{2}$, 0 magnetoni del Bohr;

TABELLA LXVI.

Elemento	Stato fondamentale	g	m_j	gm_j	Momenti magnetici sperimentali
1. H	$1s\,^2S_{1/2}$	2	$\frac{1}{2}$	1	1
3. Li	$2s\,^2S_{1/2}$	2	$\frac{1}{2}$	1	1
4. O	$2s^2 2p^4\,^3P_2$ (65,3 %)	$\frac{3}{2}$	2, 1, 0	3. $\frac{3}{2}$, 0	3, $\frac{3}{2}$, 0
	$^3P_1$ (27 %)	$\frac{3}{2}$	1, 0	$\frac{3}{2}$. 0	
	$^3P_0$ (7,7 %)	$\frac{0}{0}$	0	0	
11. Na	$3s\,^2S_{1/2}$	2	$\frac{1}{2}$	1	1
19. K	$4s\,^2S_{1/2}$	2	$\frac{1}{2}$	1	1
26. Fe	$3d^6 4s^2\,^5D_4$	$\frac{3}{2}$	4, 3, 2, 1, 0	6. $\frac{9}{2}$. 3, $\frac{3}{2}$, 0	0?
29. Ni	$3d^8 4s^2\,^3F_4$	$\frac{5}{4}$	4, 3, 2, 1, 0	5. $\frac{15}{4}$. $\frac{5}{2}$, $\frac{5}{4}$, 0	2?, $>$ 2?
46. Pd	$4d^{10}\,^1S_0$	$\frac{0}{0}$	0	0	0
47. Ag	$5s\,^2S_{1/2}$	2	$\frac{1}{2}$	1	1
48. Cd	$5s^2\,^1S_0$	$\frac{0}{0}$		0	0
50. Sn	$5s^2 5p^2\,^3P_0$	0	0	0	0
51. Sb	$5s^2 5p^3\,^4S_{3/2}$	2	$\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$	3, 1	?
79. Au	$6s\,^2S_{1/2}$	2	$\frac{1}{2}$	1	1
81. Tl	$6s^2 6p\,^2P_{1/2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
82. Pb	$6s^2 6p^2\,^3P_0$	0	0	0	0
83. Bi	$6s^2 6p^3\,^4S_{3/2}$	2	$\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$	3, 1	0,72 ± 0,03

7°) meno sicuri sono i resultati che si ottengono con atomi più complessi, come Bi e Sb, che hanno cinque elettroni ottici nella configurazione s^2p^3. Le deviazioni ottenute con Ni, che ha la configurazione d^8s^2, lasciano intravedere la complessità dello schema previsto dalla teoria. Invece è in assoluta contraddizione con i resultati spettroscopici quello che si ottiene con Fe (configurazione d^6s^2). Mentre la spettroscopia permette di prevedere una scissione molto complessa del fascio atomico del ferro, l'esperienza non ha fin qui rivelato nessun momento magnetico.

A questo punto possiamo riprendere e completare la discussione relativa all'effetto giromagnetico già iniziata nel Cap. VIII, § 2.

La relazione

$$\frac{\mu}{\mathfrak{M}} = \frac{2\,mc}{e} \cdot g$$

fondamentale di questo effetto, ci dà il rapporto fra momento magnetico e meccanico del sistema elementare che si orienta per la rotazione del materiale che viene sottoposto al cimento. Il valore del secondo membro fornito dall'esperienza può essere confrontato con quelli teorici dati dal primo membro, se in esso si sostituiscono i momenti magnetici e meccanici che si deducono in base alle diverse concezioni fin qui esposte (Hund, Van Vleck, Brunetti-Stoner).

Le prime esperienze giromagnetiche sono state eseguite con ferro, cobalto e nickel e per esse è risultato sempre $g = 2$.

Le configurazioni e gli stati ottici fondamentali di questi atomi sono rispettivamente $3d^8 4s^2\ {}^3F_4$, $3d^7 4s^2\ {}^4F_{3/2}$, $3d^6 4s^2\ {}^5D_4$. Il fattore di scissione calcolato con la relazione del Landè propria del legame di Russell-Saunders resulta per Fe 3/2, per Co 4/3 e per Ni 5/4: esso cioè si scosta assai dallo sperimentale. Non sono quindi gli atomi che si orientano nell'esperienza giromagnetica.

Recentissimi lavori di W. Sucksmith eseguiti a Bristol con ioni delle terre rare e del gruppo del ferro (1930-31) hanno dato invece i resultati seguenti:

1°) per Dy^{+3}, Gd^{+3}, Nd^{+3} il valore di g coincide con quello della relazione dell' Hund. (1)

2°) per Eu^{+3} si ottiene un valore di g superiore a 3,5, che corrisponde al valore che deriva dalla relazione del Van Vleck.

3°) con gli ioni Cr^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+2} g ha valore che si può giustificare solo con le relazioni che derivano dalla teoria di Brunetti-Stoner.

Quest'ultimo resultato indicherebbe che il sistema che si orienta nell'effetto giromagnetico è costituito non dai soli elettroni rotanti, ma che esiste un contributo anche da parte del moto orbitale, portato forse dalla orientazione dell' intera molecola di cui l' ione fa parte.

In seguito a questo resultato possiamo dire che nel caso dei metalli solidi che hanno servito alle prime esperienze giromagnetiche, anche se l'effetto è prodotto da orientazione di molecole, queste si debbono trovare in istato S ($j \neq 0$) per cui è sempre $g = 2$, ed $l = 0$. In questo caso il contributo del moto orbitale è nullo e tutto quanto rivela l'effetto giromagnetico è fornito appunto dalle rotazioni elettroniche.

L'effetto giromagnetico in questo senso indica appunto che l'elettrone dell'atomo è dotato di un momento magnetico proprio con le caratteristiche di cui già abbiamo parlato.

b) Il momento magnetico del nucleo atomico.

7. – Le strutture iperfini delle righe spettrali.

Le molteplicità delle radiazioni, di cui ci siamo occupati nel corso della presente trattazione, abbiamo visto che derivano dal momento delle rotazioni elettroniche (spin). La separazione fra le componenti di uno stesso multipletto è spesso molto grande, qualche volta tuttavia, come presso

---

(1) I resultati relativi a Nd^{+3}, Gd^{+3} e Eu^{+3} ottenuti con ossidi sono stati comunicati privatamente dall'autore.

l' idrogeno, l'elio, ecc., tale separazione non è rivelabile che con mezzi d' analisi spettroscopica estremamente delicati. A queste strutture spettrali è naturalmente applicabile la locuzione di *struttura fine* o *iperfine*. Tuttavia si usa riserbare ormai l' ultima locuzione a un tipo di strutture delle righe spettrali che non è giustificato dalle rotazioni elettroniche e di cui non si è avuta interpretazione fino al 1927.

Ad esempio le righe 5461, 4358, 4047 A dello spettro d'arco del mercurio costituiscono un tripletto di combinazione fra il livello semplice $^3S_1$ e il triplo $^3P_{0,1,2}$. Esse rappresentano la molteplicità normale della transizione $^3S \rightarrow {}^3P$. Ma ognuna di queste radiazioni presenta una propria molteplicità, visibile soltanto con mezzi risolventi elevati. La 5461 A per esempio è composta di 12 componenti vicinissime fra loro, di cui la più lontana sta a un quarto di A dalla radiazione più intensa.

Si è dubitato in un primo tempo che le singole componenti di queste strutture fossero determinate dagli isotopi dell'elemento emettente.

Ma il calcolo teorico condotto in questa ipotesi ha portato a valori delle separazioni fra le componenti dovute a isotopi diversi, 10 volte inferiori a quelli sperimentali. D'altra parte la misura della lunghezza d'onda delle radiazioni caratteristiche del piombo ordinario e del piombo di origine radiattiva, che hanno massa atomica diversa, non ha rivelato differenza sensibile.

Nessuno da qualche tempo considerava più seriamente quest' interpretazione delle strutture iperfini, del mercurio e degli altri elementi che le presentano. Quando nel 1927 Pauli e Heisemberg accennarono alla possibilità che il nucleo possedesse un proprio momento meccanico e magnetico, come l'elettrone, è parso veramente che una luce venisse a rischiarare l'oscuro campo delle strutture iperfini delle righe spettrali. Infatti un nuovo momento **I** combinandosi col momento atomico **J**, allo stesso modo come **L** ed **S** si combinano fra loro per dare **J**, può generare una successione di momenti resultanti **F** dell'atomo. Ad ognuno di essi è associato al

solito modo, $F = \frac{h}{2\mu} \sqrt{f(f+1)}$, un numero quantico f che definisce una separazione dei singoli livelli energetici $n\ l\ j$, così come j definiva le scissioni del livello $n\ l$.

Dopo il momento orbitale e quello dell'elettrone rotante, un nuovo momento magnetico dell'atomo non poteva esser attribuito che al nucleo.

La storia stessa dell'elettrone rotante conduce a questa conclusione.

Quello che oggi consideriamo come momento dell'elettrone rotante, prima del 1924 era attribuito al residuo atomico, cioè a quanto resta dell'atomo quando da esso sono stati idealmente separati tutti gli elettroni ottici. Ora il Pauli dimostrò che se questo fosse stato vero, tale momento e quindi l'effetto Zeeman anomalo delle righe emesse dagli elementi, avrebbero dovuto dipendere fortemente dalla carica nucleare. Invece l'effetto Zeeman anomalo dei metalli alcalini da sodio a cesio si mostra indipendente dalla carica del nucleo. Il momento che giustifica la molteplicità normale dei livelli energetici su proposta dello stesso Pauli è così passato dal residuo atomico all'elettrone ottico, e abbiamo visto che esistono molte ragioni sperimentali per considerare corretta questa attribuzione.

L'effetto che il momento magnetico di nuova introduzione doveva giustificare è d'altra parte sempre molto piccolo. Solo un momento appartenente a una parte assai lontana dagli elettroni che contribuiscono alla formazione dei livelli ottici dell'atomo o di valore molto piccolo si prestava allo scopo in modo conveniente.

8. – Primi tentativi sperimentali.

Il campo della ricerca in questo ordine di idee è stato aperto da H. Schüler. La riga di scintilla del litio 5485 A della serie $^1S - {}^3P$ deve avere struttura tripla; invece Schüler trovò per essa 14 componenti.

Il litio normale è la miscela di due isotopi Li_6 e Li_7, che stanno fra loro nel rapporto da 1 a 16. L'autore ha sud-

diviso le 14 righe in due tripletti di cui uno di righe semplici che egli attribuisce a Li_6, supposto privo di momento magnetico nucleare; l'altro di righe complesse, che sarebbe dovuto a Li_7 dotato di momento magnetico nucleare. A sostegno della validità di questa attribuzione l'autore pone, oltre il valore della separazione e dell' intensità relativa delle componenti del tripletto vero del Li_6, il rapporto fra l'intensità complessiva di quest'ultimo a quella del tripletto complesso. Questo rapporto è appunto di 1/16 come il rapporto fra Li_6 e Li_7.

L' interpretazione un po' arbitraria della struttura iperfine delle righe del litio data dallo Schüler è stata sottoposta a prova sperimentale da B. Taylor. Questo autore ha tentato cioè mettere in evidenza il supposto momento magnetico nucleare dell'atomo di litio col metodo dei raggi atomici di Gerlach e Stern.

Il campo magnetico del dispositivo del Taylor era da considerare del tipo forte rispetto alle strutture iperfini del litio; quindi il legame fra i vettori che causano tale struttura doveva da esso essere spezzato. Nel campo tali vettori dovevano orientarsi perciò in modo indipendente.

In particolare a causa del vettore **J** doveva aversi una prima separazione del fascio atomico di Li in due parti corrispondenti ai momenti: ± 1 magnetoni del Bohr. Ognuno di questi due fasci a sua volta avrebbe dovuto separarsi in fasci elementari corrispondenti alle orientazioni assunte nel campo dai vettori **I**. Se ad esempio fosse stato $i = \frac{1}{2}$, la deviazione di ognuno dei due fasci atomici del litio avrebbe dovuto esser composta di due parti di cui una corrispondente al momento atomico più il momento nucleare, l'altra al momento atomico meno il momento nucleare.

Dall'analisi della curva di intensità di una delle traccie del fascio atomico il Taylor ritiene provato che il nucleo del litio possiede un momento magnetico e che esso è dell'ordine del magnetone del Bohr.

9. – L'effetto Zeeman delle strutture iperfini.

Una prova indiretta dell'esistenza del momento nucleare, ma più brillante perchè porta a una misura accurata del momento del bismuto, si ha nello studio dell'effetto Zeeman delle righe di questo elemento eseguita da Goudsmit e Back.

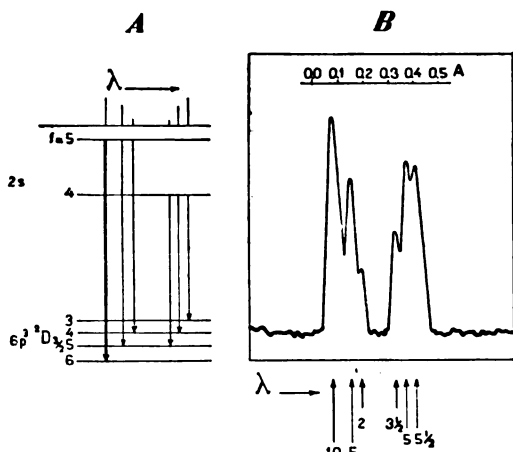



Fig. 188 - Fotometria della struttura della riga 4722 A del bismuto e diagramma delle transizioni che corrispondono alle singole radiazioni secondo Goudsmit. Le intensità delle componenti (indicate sotto la fotometria) corrispondono ai valori calcolati con la teoria.

Molte righe del bismuto presentano struttura iperfine, di cui la fig. 188 porta un esempio per la 4722 A, ottenuta nel 4° ordine degli spettri di un reticolo. La fotometria è accompagnata dallo schema delle intensità delle singole componenti del multipletto.

Già S. Goudsmit aveva interpretato la struttura di questa e altre righe del bismuto, come proveniente dalla presenza di un momento nucleare compreso fra 4 e 5 magnetoni del Bohr. Quest'interpretazione è fortemente appoggiata dalla prova sperimentale che ci proponiamo di riferire.

Se si eccita una radiazione in un campo magnetico più forte di quello che darebbe luogo a una scissione delle righe eguale a quella della sua struttura iperfine, ma più debole di quella che corrisponde alla scissione normale delle righe, si deve in prima approssimazione avere l'effetto Zeeman anomalo di tali righe. In seconda approssimazione però ogni componente di scissione si deve separare ulteriormente in tante componenti quante sono le possibilità di orientazione del momento nucleare nel campo. Se i è il numero quantico associato al momento meccanico **I** del nucleo, si avranno

$2i+1$ valori del momento nucleare e quindi $2i+1$ righe corrispondenti alla successione dei numeri da i a $-i$ (1).

Contando il numero delle righe in cui si scinde ogni componente otteniamo $2i+1$, da cui ricaviamo subito il valore di i.

La riga 4722 A del bismuto corrisponde alla transizione $^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$. Quindi in campo debole essa si scinde in 6 componenti: 4 polarizzate ortogonalmente al campo e due polarizzate parallelamente. In un campo di 43000 Gauss le

---

(1) La cosa appare chiaramente dal seguente ragionamento. L'energia addizionale del livello j i, nel campo magnetico del tipo considerato e intensità H, è

$$E(m) = (m_j g(j) + m_i g(i)) \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2mc} \cdot H,$$

ove $g(j)$ e $g(i)$ sono i fattori del Landé relativi ai numeri quantici j e i.

L' interazione fra il momento atomico e il nucleare genera l'energia

$$E(ij) = a\, IJ\, \overline{\cos(IJ)},$$

ove a è un fattore di proporzionalità. Siccome **I** e **J** precedono intorno alle linee di forza del campo H, sarà

$$\overline{\cos(IJ)} = \cos(IH)\cos(JH) = \frac{m_i}{I} \cdot \frac{m_j}{J}.$$

quindi

$$E(ij) = a\, m_i\, m_j$$

L'energia addizionale totale in campo magnetico è data perciò dalla relazione

$$E(m) + E(ij) = [m_j g(j) + m_i g(i)] \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2mc} H + a\, m_j\, m_i.$$

L'emissione di una radiazione dell'effetto anomalo ordinario corrisponde alla differenza fra due termini della forma precedente in cui m_i rimane costante e per cui si ha

$$\Delta\nu = [m_j' g'(j') - m_j g(j)] \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{e}{2mc} \cdot H + \frac{1}{h} [a' m_j' - a\, m_j]\, m_i.$$

ove con l'apice si è indicato il secondo livello connesso con la radiazione.

La prima parte di questa relazione rappresenta l'effetto Zeeman anomalo ordinario; la seconda quella relativa alla presenza del momento nucleare.

Per ogni variazione di j, m_i può prendere, non solo nella espressione

quattro componenti interne del gruppo, cioè le due parallele e due delle ortogonali, sono apparse scisse in 10 componenti equidistanti fra loro (fig. 189).

Il momento nucleare del bismuto esiste dunque ed è uguale a 9/2.

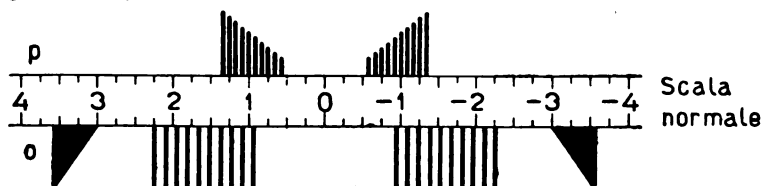



Fig. 189 - L'effetto Zeeman della riga 4722 A del bismuto in campo magnetico forte (intensità di campo 43340 Gauss).

10. – L' interpretazione diretta delle strutture iperfini.

La bella ricerca di Goudsmit e Back ha dimostrato che effettivamente un nuovo numero quantico è necessario per completare la classificazione dei livelli atomici e che esso si può dedurre dalla spettroscopia così come sono stati dedotti gli altri, in particolare il numero quantico dell'elettrone rotante e il numero quantico interno. Questa ricerca ha pure incoraggiato numerose interpretazioni di strutture iperfini e relative deduzioni dei momenti magnetici nucleari eseguite direttamente senza far uso dell'analisi in campo magnetico; si sono utilizzate solo le regole note per la separazione e l' intensità relativa delle radiazioni che compongono le strutture normali.

Nel caso del legame di Russell-Saunders fra i e j, tutte le relazioni valide fra l s e j si possono ancora scrivere sosti-

---

del livello, ma anche in quello della radiazione, tutti i valori fra i e $-i$. Quindi il secondo termine della precedente dà luogo a $2i+1$ righe poste simmetricamente intorno alla componente ordinaria e a distanza reciproca di $\frac{1}{h\,c}\,(a'\,m_j' - a\,m_j)\ \mathrm{cm}^{-1}$.

L' intensità delle righe così ottenute dovrebbe essere uniforme; tuttavia se la legge di proporzionalità fra $E\,(ij)$ e $\overline{\cos\,(IJ)}$ non è rigorosamente valida, l' intensità delle componenti ottenute sarà diversa.

tuendo a j il numero quantico resultante f, a s il numero quantico del nucleo i, e a l quello dell' atomo j. Quindi per la separazione totale fra i livelli vale la relazione

$$\Delta v' = A\,[f\,(f+1) - i\,(i+1) - j\,(j+1)]$$

e la separazione parziale fra i livelli a numero quantico f, $f+1$ è $A\,(f+1)$.

Per i numeri f vale la medesima legge di selezione che per j, cioè può essere $\Delta f = 0, \pm 1$, ma i passaggi $0 \rightarrow 0$ sono proibiti.

Il materiale usato per l' interpretazione delle strutture iperfini è quello già raccolto da numerosi autori con reticoli concavi a grande diametro, gradinate del Michelson, lamine del Lummer, interferometri di Fabry e Perot. Alcuni dati invece sono di esame recente.

Così si è potuto stabilire che;

1°) all'atomo neutro e ai suoi ioni va attribuito lo stesso valore del numero quantico i (esame di LaI e LaII; Tl I, Tl II, Tl III).

2°) la struttura iperfine si manifesta in misura maggiore presso i livelli penetranti.

I due fatti convalidano l'attribuzione del numero i al momento connesso col nucleo atomico. Questo infatti deve essere lo stesso presso l'atomo neutro e presso i suoi ioni, poichè lo stesso è il nucleo.

La nuvola elettronica che separa gli elettroni più esterni dell'atomo schermeggia generalmente l'azione nucleare; l'elettrone che penetra nella nuvola elettronica fino ad avvicinare per un certo tempo il nucleo, costituisce il rivelatore del momento celato all' interno dell'atomo.

Aggiungiamo che in qualche caso l' interpretazione della struttura iperfina si è potuta ottenere tenendo conto degli isotopi propri dell'atomo che si considera; questo generalmente, come ha fatto Schüler nel caso del Li, ha potuto aver luogo attribuendo agli isotopi a peso atomico pari momento nucleare nullo, e momento eguale, ma diverso da zero, agli isotopi a peso atomico dispari.

Così agli isotopi del cadmio a peso 110, 112, 114, 116 è stato attribuito il numero $i = 0$, mentre ai due isotopi 111 e 113, $i = \frac{1}{2}$.

Se il nuovo momento è di origine nucleare, è ragionevole che debbano intervenire anche gli isotopi a giustificare le strutture iperfini ed è plausibile supporre che isotopi a diversa costituzione posseggano diverso momento magnetico. È ancora arbitrario supporre che tutti gli isotopi a peso pari (o dispari) abbiano momento identico e certo quest'ipotesi, come tante altre considerazioni teoriche fin qui utilizzate in questo ordine di fenomeni, ha valore puramente transitorio e di prima approssimazione [1].

È ad ogni modo notevole il fatto che venga riportata alla ribalta, in modo nuovo e più corretto certamente, quella correlazione fra strutture fini e isotopia atomica già intuita da Mac Lennan, Nagaoka, ed altri.

Un ulteriore importante resultato si ottiene dal confronto della costante A propria dei multipletti di struttura iperfine con quella A' dei multipletti normali degli stessi elementi. Ad esempio presso Bi questi ultimi hanno una separazione corrispondente a un valore di $A' = 15000\ \text{cm}^{-1}$, mentre nelle strutture iperfini le separazioni stanno comprese fra valori corrispondenti a un fattore A dell'ordine di 0,04 e 0,4 cm^{-1}. Il rapporto fra i due $\frac{A}{A'}$ è dunque compreso fra 1/375000 e 1/37500.

Ora dalla teoria si deduce per lo stesso rapporto l'espressione $\frac{A}{A'} = \frac{g\,(i)}{Z'}$, ove $g\,(i)$ è il rapporto fra momento magnetico e momento meccanico nucleare, mentre Z' è il numero atomico efficace dell'elemento che si considera.

Per elementi come il Bi si può porre $Z' = 80$.

Se $g\,(i)$ è dell'ordine delle unità, come avviene se i mo-

[1] Si deve a S. Goudsmit una rassegna esauriente dei contrasti fin qui esistenti fra teoria ed esperienza nel campo delle strutture iperfini (Phys. Rev., 37, p. 663, 1931).

menti corrispondenti sono generati da elettroni rotanti ($g = 2$), $\frac{A}{A'}$ è dell'ordine dei decimi, cioè troppo lontano dai valori sperimentali.

Nel caso che i momenti corrispondenti a $g\ (i)$ siano invece dovuti a protoni rotanti si può porre $g\ (i) = 2/M_H$, ove M_H è il rapporto fra la massa dell'atomo di idrogeno e quella dell'elettrone (1848); quindi $g\ (i) = 1/923$.

Allora $\frac{A}{A'} = \frac{1}{74000}$ circa, cioè sta entro i limiti dei resultati sperimentali. Questo indica che *il momento magnetico del nucleo*, almeno presso gli elementi pesanti, ***ha in prevalenza origine dai momenti dei suoi protoni.***

11. – La polarizzazione della radiazione di risonanza e il momento nucleare.

Un metodo nuovo e in certo senso inaspettato di indagine dei momenti nucleari è stato proposto da A. Ellett.

La fluorescenza di risonanza di vapori metallici molto rarefatti, se eccitata con luce polarizzata linearmente appare, polarizzata. La cosa è stata scoperta da R. J. Strutt nel 1922 con mercurio ed è stata confermata dal Wood e da Ellett e Datta con vapori di sodio. Si è visto anche che il grado di polarizzazione della radiazione di risonanza è modificato fortemente da un campo magnetico esterno e dipende non dalla intensità di questo, ma piuttosto dalla direzione delle linee di forza rispetto alla direzione di osservazione e a quella del vettore elettrico della luce eccitante. Cosicchè si è considerato il fenomeno come un caso speciale di effetto Zeeman, in cui la scissione magnetica è piccola rispetto alla larghezza della riga e la polarizzazione osservata è quella che resulta dalla sovrapposizione di componenti circolari e parallele.

Si è calcolata allora la polarizzazione che si ottiene in assenza di campo magnetico esterno con luce polarizzata linearmente, nell' ipotesi che la quantizzazione spaziale permanga anche quando si arriva al campo 0, e quindi la direzione degli assi atomici non sia distribuita caoticamente, a

causa delle perturbazioni esterne. Se si suppone che tutte le direzioni possibili si presentino con eguale frequenza, e che questa varii irregolarmente col tempo, si ottiene per mercurio un grado di polarizzazione del 27 %; per la riga D_1 del sodio 0, mentre per la D_2 14 %. Invece l'esperienza dà per Hg una polarizzazione del 100 %, mentre per la D_2 si ha una polarizzazione del 33 %, pur essendo essa nulla per la D_1.

L'accordo fra teoria ed esperienza è come si vede molto magro.

Ellett propone quindi di tener conto della struttura iperfina delle radiazioni considerate nel fare la previsione della polarizzazione relativa.

Il procedimento è lo stesso che si segue per la struttura ordinaria, salvo che alle componenti Zeeman delle righe di risonanza vengono sostituite le componenti Zeeman della loro struttura iperfina. Egli ha adoperato per calcolare le intensità delle righe le formule di Hill e Hargreaves (Cap. IX, § 14) [1].

Per alcune righe del tallio, di cui struttura e interpretazione sono ben note, Ellett ha trovato le percentuali riportate nella Tab. LXVII.

TABELLA LXVII.

λ in A	$i = 0$	$i = \frac{1}{2}$ A	$i = \frac{1}{2}$ B	Polarizz. osservata			
2768	60	33,3	35,1	35	(500° C)	55	(470° C)
3530	75	41,8	48,8	30	(500° C)	60	(470° C)
3776	0	0	0	0			
5350	0	0	0	0			

Il calcolo è stato eseguito nel caso che sia $i = 0$ e $i = \frac{1}{2}$, per intensità uniforme delle componenti assorbite (sorgente calda, A) e per intensità non uniforme e teorica (sorgente

[1] È stato notato da de Kronig e Frish che l'uso di queste formule per le strutture iperfini è arbitrario. I resultati che se ne ottengono sono quindi da considerare come provvisori.

fredda, B). Si vede che, tenendo conto del momento nucleare si ottiene una percentuale di polarizzazione teorica più prossima alla sperimentale. La presenza di un isotopo del tallio a momento nullo ha come conseguenza un aumento della percentuale di polarizzazione delle radiazioni considerate.

L'autore ripete il calcolo per Na quando l'eccitazione ha luogo con la sola D_2, con la sola D_1 e con le D_2 D_1 insieme, in corrispondenza dei momenti magnetici per cui $i = 0$, $i = \frac{1}{2}$, $i = 1$.

TABELLA LXVIII.

	$i = 0$	$i = \frac{1}{2}$	$i = 1$	Polarizzazione osservata
D_2	60	40,54	20,5	33
D_1	0	0	0	0
D_2, D_1	50	33,3	16,6	16,3

Il confronto fra resultato teorico e sperimentale indica che il momento magnetico del sodio ha valore prossimo a un magnetone di Bohr. Anche qui si nota che la presenza di un isotopo a momento nullo ha come effetto di aumentare la percentuale di radiazione polarizzata.

Le esperienze sulla polarizzazione di risonanza possono dunque mettere in evidenza i momenti nucleari e, appena la teoria si sarà orientata meglio nel campo dei fenomeni nucleari, esse saranno una buona risorsa pei casi in cui è impossibile l'analisi spettrale delle strutture iperfini, perchè queste sono confuse a causa dell'effetto Doppler.

12. – Conclusione.

Presso gli elementi provvisti di momento nucleare il Breit prevede una struttura fine anche del livello più interno dell'atomo, il livello K. Questa struttura deve secondo il calcolo estendersi a una regione dell'ordine di 20 volt e non sarà quindi facile, per quanto non paia a priori impossibile, met-

TABELLA LXIX.

Atomo	N. protoni	N - Z	$\frac{\mu}{\mu_0}$	Atomo	N. protoni	N - Z	$\frac{\mu}{\mu_0}$
1. H	1	0	$\frac{1}{2}$	38. Sr	86	48	0
2. He	4	2	0		88	50	
3. Li	6	3	0	47. Ag	107	60	0
	7	4	$\left(\frac{3}{2}\right)$		109	62	
6. C	12	6	0	48. Cd	6 isotopi	—	0, $\frac{1}{2}$
7. N	14	7	1	49. In	115	66	1
9. F	19	10	$\frac{1}{2}$	51. Sb	121	70	$\neq 0$
11. Na	23	12	$\neq 0$ (1)		123	72	
16. S	32	16	0	53. J	127	74	$\neq 0$
17. Cl	35	18	$\frac{5}{2}$	55. Cs	133	78	$\neq 0 \left(\frac{5}{2}\right)$
19. K	39	20	0 ?	56. Ba	138	82	0
20. Ca	40	20	0	57. La	139	82	$\neq 0 \left(\frac{5}{2}\right)$
25. Mn	55	30	$\frac{5}{2}$	58. Pr	141	83	$\frac{5}{2}$
29. Cu	63	34	$\neq 0$	79. Au	—	—	0
	65	36		80. Hg	molti isotopi		$\neq 0$
35. Br	79	44	$\frac{3}{2}$?	81. Tl	205	124	$\frac{1}{2}$
	81	46		82. Pb	molti isotopi		0, $\frac{1}{2}$
37. Rb	85	48	$\neq 0$	83. Bi	209	126	$\frac{9}{2}$
	87	50					

terla in evidenza. Con altri mezzi si è pervenuti alla determinazione del momento nucleare; tali lo studio della struttura delle bande d'emissione delle molecole biatomiche, quello dei calori specifici. Esce tuttavia dal compito del presente libro esporre quanto non riguarda direttamente l'atomo. Ci limitiamo qui a riassumere in una tabella tutti i resultati ottenuti finora con i vari metodi spettroscopici atti all' indagine del momento magnetico del nucleo.

L' importanza dei resultati che sono e saranno raccolti in questo campo non solo dipende dalla migliore conoscenza della parte più intima dell'atomo a cui essi porteranno, ma anche da una ragione di metodo.

La fisica del nucleo è entrata una prima volta nell'ambito delle tecniche correnti con le ricerche del Thomson e dell'Aston che hanno condotto alla scoperta degli isotopi non radiattivi.

Dopo opportuno raffinamento le tecniche che già tanti servigi hanno reso alla conoscenza dell'atomo, quelle cioè relative all'effetto Zeeman, ai momenti atomici di Gerlach e Stern, e alla risonanza ottica sembrano capaci di attaccare anche il nucleo atomico ed indurlo a rivelare alcune almeno delle proprie caratteristiche energetiche e strutturali.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

A. P. Wills e S. J. Barnett: *Theories of Magnetism.* Bull. of the Nat. Research Council. Washington, 1922.

W. Gerlach: *Magnetism und Atombau.* Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften, Bd II. Berlin, 1923.

E. C. Stoner: *Magnetism and Atomic Structure.* London, 1926.

P. Weiss e G. Foëx: *Le Magnetisme.* Paris, 1926.

P. Debey: *Die Grundgesetze der elektrischen und magnetischen Erregung vom Standpunkte der Quantentheorie.* Physikalische Zeitschrift, 27, p. 72, 1926.

B. Cabrera: *La theorie du paramagnetisme.* Journal de Physique et le Radium, S. VI, T. VIII, p. 257, 1927.

O. Laporte e A. Sommerfeld: *Versuch einer spektroskopischen Deutung der Magnetonenzahlen in der Eisengruppe.* Zeitschrift für Physik, 40, p. 333, 1926.

J. H. Van Vleck: *On Dielectric Constants and Magnetic Susceptibilities*

in the new Quantun Mechanics. Part. I, II. Physical Review, 29, p. 727, 1927; 30, p. 31, 1927.

VAN VLECK e FRANK: *Effect of Second order Zeeman Terms on Magnetic Susceptibility in the Rare Hearth and Iron Groups*. Physical Review, 34, p. 1494, 1929.

K. HONDA e T. JSHIWARA: *On the thermomagnetic Properties of various Compounds and Weiss Theory of Magnetons*. Science Reports of the Tohoku Imperial University, V. IV, p. 215, 1915.

A. CHATILLON: *Recherches sur les differents états magnetiques de l'ion cobalteux*. Annales de Physique, T. IX, mars avril 1928.

R. BRUNETTI: *La verifica della legge di Curie nella forma quantistica per l'ione trivalente del cerio*. Nuovo Cimento, VI, N. 3, Marzo 1929.

R. BRUNETTI: *Teoria del paramagnetismo per ioni soggetti ad azione molecolare forte*. Rend. R. Accademia dei Lincei, V. IX, S. VI, p. 754, Maggio 1929.

E. C. STONER: *Ionic Magnetic Moments*. Philosophical Magazine, VIII, p. 250, August 1929.

D. M. BOSE e H. G. BHAR: *Untersuchungen über Paramagnetismus der Uebergangsgruppen*. Zeitschrift fur Physik, 48, p. 716, 1928.

A. N. GUTHRIE e L. T. BURLAND: *Magnetic Susceptibility and Ionic Moments in the Palladium and Platinum Groups*. Physical Review, 37, p. 303, 1931.

W. SUCKSMITH: *The Gyromagnetic Effect for Paramagnetic Substances*. Part. I, II, Proceedings of the R. Society, A. 128, p. 276, 1930; and 133, p. 179, 1931.

L. PAULING e S. GOUDSMIT: *Structure of Line Spectra*. New York, 1930.

S. GOUDSMIT: *Theory of Hyperfine Structure Separations*. Physical Review, 37, p. 663, 1931.

R. DE L. KRONIG e S. FRISCH: *Kernmomente*. Physikalische Zeitschrift, 32, p. 457, 1931.

INDICE ANALITICO E DEI NOMI

INDICE DELLE TAVOLE